

Accession Nbr :

1997-202821 [18]

Sec. Acc. CPI :

C1997-064953

Title :

Aq. polyurethane dispersions giving lacquers with good application properties and glossy finish - contains polyurethane derived from poly:ol contg. carbonyl gps., useful for coating wood, glass, plastics, leather, paper, metal or textile, in printing ink, for moulding or as adhesive

Derwent Classes :

A25 A81 A82 F06 F09 G02 G03

Patent Assignee :

(BADI) BASF AG

Inventor(s) :

ETTL R; GULBINS E; KOKEL N; LARBIG H; MELDER J; RAU MG; WIRTH T

Nbr of Patents :

6

Nbr of Countries :

23

Patent Number :

WO9711103 A1 19970327 DW1997-18 C08G-018/08 Ger 62p *

AP: 1996WO-EP04031 19960913

DSNW: AU CA CN JP US

DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

DE19618675 A1 19970327 DW1997-18 C08G-018/38

AP: 1996DE-1018675 19960509

AU9672812 A 19970409 DW1997-31 C08G-018/08

FD: Based on WO9711103

AP: 1996AU-0072812 19960913

EP-851881 A1 19980708 DW1998-31 C08G-018/08 Ger

FD: Based on WO9711103

AP: 1996EP-0934462 19960913; 1996WO-EP04031 19960913

DSR: AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

CN1197463 A 19981028 DW1999-11 C08G-018/08

AP: 1996CN-0197122 19960913

JP11512475 W 19991026 DW2000-02 C08G-018/40 64p

FD: Based on WO9711103

AP: 1996WO-EP04031 19960913; 1997JP-0512375 19960913

Priority Details :

1996DE-1018675 19960509; 1995DE-1035159 19950922

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Citations :

EP-332326; EP-442652; EP-649865

IPC s :

C08G-018/08 C08G-018/38 C08G-018/40 C08G-018/10 C08G-018/32 C08G-018/34 C08G-018/42 C08G-018/66 C08G-018/83 C08G-063/685 C08J-005/12 C08J-007/16 C08L-075/04 C09D-175/04 C09J-175/04 C14C-011/00

Abstract :

WO9711103 A

Aq. dispersions contain a polyurethane of formula $R_1R_2CHC(=O)CR_3R_4C(=O)NR_5R_6$ (I) derived from cpds. of formula $R_1R_2CH-CO-CR_3R_4-CO-NYZ$ (A) (where $Y = R_5$; $Z = R_6$); R_1 , R_2 , $R_3 = H$, 1-24 C alkyl or 6-24 C alkenyl; $R_4 = H$; (a) R_5R_6 together = 4-10 C alkane-diyl; (b) R_5 , $R_6 = 2-10$ C alkyl, 5-8 C cycloalkyl or 7-20 C aralkyl, (c) R_5 , $R_6 = OH$ -terminated poly(2-4 C alkylene oxide) or (d) one of R_5 and $R_6 = a$ gp. as in (a) to (c) and the other = H or a gp. of formula (A); $Y = X$, $Z = R_7$; $X = 2-6$ C alkane-diyl; $R_7 =$ as R_5 and R_6 except a gp. of formula (A); in all cases, R_5 and R_6 contain a total of 2-5 OH gps. bound to aliphatic C atoms; and R_5 and/or R_6 may contain 1 or 2 OH gps. attached to aromatic gps. or 1 nitrile, tert. amino or carboxylic or sulphonic acid or salt gp.).

Also claimed are substrates coated or printed with the dispersion.

Pref. (I) is derived from a cpd. (A-1) in which R_5 and R_6 contain a total of 2 OH gps. bound to aliphatic C atoms. The content of carbonyl gps. is 3-140 mmole/100 g (I). The dispersions also contain a crosslinking agent (II) with aldehyde gp(s). or not less than 2 functional substituents selected from prim. and sec. amino, hydrazino, hydrazido, (blocked) NCO, N-methylol and amino-oxy gps. The molar ratio of carbonyl gps. in (I) to functional substituents in (II) is (0.5-5):1. (II) esp. is polyhydrazide. The dispersions comprise 15-30 wt.% binder based on (I) and (II), 7-15 wt.% pigment, 2-5 wt.% alcohol as solvent, 4.5-10 wt.% usual additives and 45-70 wt.% water.

USE - The dispersions are used for coating wood, glass, plastics, leather, paper or metal substrates and for printing paper, metal or plastics films, esp. films with a surface tension of 30-50 mN/m (all claimed). They are suitable for one- and 2-component, cold-cure and baking systems. They can also be used for coating textiles and making mouldings and as adhesives.

ADVANTAGE - These aq. lacquers have good application properties and give glossy, durable coating. They need no or little volatile flow aid and are also very flexible, i.e. the properties can be suited to the application. The printing inks are esp. suitable for printing nonpolar substrates, to which they adhere firmly. Only a small no. of dispersions is needed for 4 different operating variants. (Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: A05-G01E A11-B01 A12-A05F A12-B01K A12-W07D F05-A06B G02-A02H G02-A04A G02-A05C G03-B02E4

Update Basic :

1997-18

Update Equivalents :

1997-18; 1997-31; 1998-31; 1999-11; 2000-02

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 18 675 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 18 675.7
㉑ Anmeldetag: 9. 5. 96
㉒ Offenlegungstag: 27. 3. 97

⑤1 Int. Cl.⁸:
C 08 G 18/38
C 08 G 18/42
C 08 G 18/10
C 08 G 18/66
C 08 G 18/32
C 08 G 18/34
C 08 G 63/685
C 09 D 175/04
C 08 J 5/12
C 08 J 7/16
C 14 C 11/00
C 09 J 175/04

DE 196 18 675 A 1

// C08G 18/44,18/48,18/62,18/16,18/83,D06N 3/14,C09D 11/10,C07C 235/72,C08F 283/00

③0 Innere Priorität: ③2 ③3 ③1

22.09.95 DE 195351592

⑦1 Anmelder:

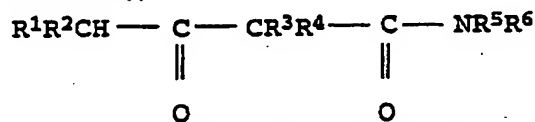
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:

Kokel, Nicolas, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE; Rau, Maria Gyopar, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE; Ettl, Roland, Dr., 67454 Haßloch, DE; Larbig, Harald, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE; Melder, Johann-Peter, Dr., 67141 Neuhausen, DE; Gulbins, Erich, Dr., 69120 Heidelberg, DE

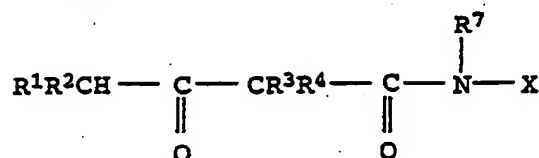
⑤4 Dispersionen enthaltend Polyurethane mit Carbonylgruppen in Ketofunktion

⑤7 Wässrige Dispersionen, enthaltend ein Polyurethan (A), enthaltend Struktureinheiten, welche sich von Verbindungen der Formel (I)



ableiten, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

R¹, R², R³ jeweils Wasserstoff, C₁- bis C₂₄-Alkyl oder C₆- bis C₂₄-Alkenyl,
R⁴ Wasserstoff
R⁵, R⁶ a) gemeinsam C₄- bis C₁₀-Alkandiyl,
b) jeweils C₂- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₈-Cycloalkyl oder C₇- bis C₂₀-Arylalkyl,
c) jeweils ein hydroxylterminiertes Poly-(C₂- bis C₄-alkylenoxid),
d) ein Rest R⁵ oder R⁶ die unter (a) bis (c) angegebene Bedeutung und der andere Rest Wasserstoff oder ein Rest der Formel II



in der

X C₂- bis C₆-Alkandiyl bedeutet und R⁷ gleichbedeutend ist mit R⁵ oder R⁶ mit der Ausnahme, daß R⁷ nicht ein Rest der Formel II bedeutet, wobei
- die Reste R⁵ und R⁶ insgesamt 2 bis 5 an aliphatische C-Atome gebundene Hydroxylgruppen tragen und
- gegebenenfalls der Rest R⁵ und/oder R⁶ 1 oder 2 aromatisch gebundene Hydroxylgruppen oder 1 Nitril-, tertiäre Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe, die gegebenenfalls in Form ihrer Salze vorliegen, trägt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

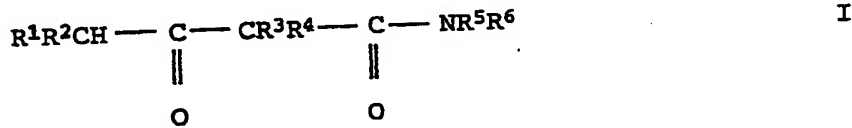
BUNDESDRUCKEREI 01. 97 702 013/664

28/33

DE 196 18 675 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Dispersionen, enthaltend ein Polyurethan (A), enthaltend Struktureinheiten, welche sich von Verbindungen der Formel (I)



ableiten, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ jeweils Wasserstoff, C_1 - bis C_{24} -Alkyl oder C_6 - bis C_{24} -Alkenyl

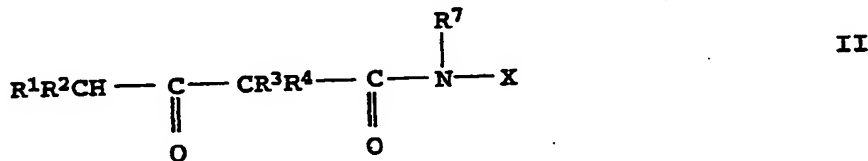
R^4 Wasserstoff

R^5, R^6 a) gemeinsam C_4 - bis C_{10} -Alkandiyl,

b) jeweils C_2 - bis C_{10} -Alkyl, C_5 - bis C_8 -Cycloalkyl oder C_7 - bis C_{20} -Aralkyl

c) jeweils ein hydroxylterminiertes Poly-(C_2 - bis C_4 -alkylenoxid)

d) ein Rest R^5 oder R^6 die unter (a) bis (c) angegebenen Bedeutung und der andere Rest Wasserstoff oder ein Rest der Formel II



in der

X C_2 - bis C_6 -Alkandiyl bedeutet und

R^7 gleichbedeutend ist mit R^5 oder R^6 mit der Ausnahme, daß R^7 nicht ein Rest der Formel II bedeutet,

wobei

- die Reste R^5 und R^6 insgesamt 2 bis 5 an ein aliphatische C-Atome gebundene Hydroxylgruppen tragen und
- gegebenenfalls der Rest R^5 und/oder R^6 1 oder 2 aromatisch gebundene Hydroxylgruppen oder 1 Nitril-, tertiäre Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe, die gegebenenfalls in Form ihrer Salze vorliegen, trägt.

Wässrige Dispersionen, die Polyurethane enthalten, sind allgemein bekannt (vgl. D. G. Oertel "Kunststoff Handbuch 7", 2. Auflage, 1983, Carl Hanser Verlag München Wien, S. 24 bis 25 und S. 571 bis 574). Es ist weiterhin bekannt, die Polyurethandispersionen als Beschichtungsmittel, z. B. als Lacke oder Druckfarben zu verwenden.

In verarbeitungstechnischer und wirtschaftlicher Hinsicht und im Hinblick auf die wünschenswerten Eigenschaften der mit den Lacken hergestellten Beschichtungen müssen dabei an die Polyurethandispersionen eine Reihe von Anforderungen gestellt werden, die bisher nicht in dem geforderten Maß erfüllt werden.

An Lacke werden häufig bezüglich der Gebrauchseigenschaften folgende Anforderungen gestellt:

- Die Lacke sollen über einen längeren Zeitraum lagerbar sein, ohne daß sich ihre Eigenschaften (z. B. rheologische Eigenschaften) oder die Eigenschaften der damit hergestellten Beschichtungen verändern.
- Die Lacke sollen möglichst geringe Mengen an Lösungsmitteln, Verlaufsmitteln oder sonstigen leichtflüchtigen organischen Bestandteilen enthalten, um die Emissionen von organischen Verbindungen beim Auftragen und Trocknen der Lacke zu minimieren.
- Nach dem Auftragen auf das Werkstück soll der Lack rasch trocknen bzw. aushärten, damit es bereits nach kurzer Zeit gebrauchsfertig ist oder weiterverarbeitet werden kann.
- Bei der Verarbeitung der Lacke sollen sie möglichst wenig zum Schäumen neigen.

An qualitativ hochwertige Beschichtungen und Oberflächen aus Polyurethanlacken werden in Kombination folgende Anforderungen gestellt:

- Glatte Oberfläche und ein hoher Glanz
- Resistenz gegenüber Feuchtigkeit, Wasserdampf und Chemikalien wie verdünnte Laugen und Säuren sowie organischen Lösungsmitteln oder Tensiden
- Unempfindlichkeit gegenüber mechanischen Beanspruchungen wie Schlag, Stoß oder Reibung
- Keine Eigenfarbe oder Störstellen wie Blasen oder Risse
- Im Fall von Holz als Substrat sollen die Lacke die sichtbare Strukturierung des Holzes stärker hervortreten

ten lassen (Anfeuerung).

Die Entwicklung von Beschichtungen mit einer derartigen Eigenschaftskombination ist dadurch erschwert, daß den einzelnen anwendungstechnischen Eigenschaften divergierende strukturelle Eigenschaften zugrunde zu liegen scheinen. Während die Abriebsfestigkeit eine gewisse Härte voraussetzt, erfordert die Schlagfestigkeit eine gewisse Elastizität. Weiterhin setzt eine glänzende Oberfläche einen guten Verlauf des Lacks voraus, was im allgemeinen den Einsatz von flüchtigen organischen Verbindungen als Verlaufsmittel voraussetzt.

Insbesondere sollen sich die Lacke nach einer möglichst großen Anzahl üblicher Verfahren verarbeiten lassen. Die verschiedenen mit unterschiedlichem Aufwand verbundenen Verfahren, wobei der Aufwand mit der Qualität der damit hergestellten Überzüge korreliert, werden benötigt, um auf möglichst wirtschaftliche Weise Überzüge herstellen zu können, die einem ganz bestimmten Qualitätsniveau genügen; denn ein erhöhter Aufwand erscheint oft nur dann gerechtfertigt, wenn das entsprechende Qualitätsniveau auch honoriert wird. Andererseits ist es für den Verarbeiter mit erheblichem logistischem Aufwand verbunden, für jede Art der Verarbeitung einen anderen Lackrohstoff bereitzuhalten. Eine besonders große Rolle spielen dabei die folgenden Verarbeitungsverfahren:

Das Verfahren der Kalthärtung (Aushärtung des Überzuges bei Raumtemperatur) mit einem Einkomponenten-Lacksystem ist das am wenigsten aufwendige und soll mittleren Qualitätsansprüchen genügen.

Das Verfahren der Kalthärtung mit einem Zweikomponenten-Lacksystem, das wegen der vom Verarbeiter vorzunehmenden Abmischung des Lacksystems und der eng begrenzten Verarbeitungszeit der Abmischung für ihn mit erhöhtem Aufwand verbunden ist, soll gehobenen Qualitätsansprüchen genügen.

Das Einbrennverfahren (Aushärtung bei Temperaturen von üblicherweise 100 bis 160°C) ist für die Herstellung von Überzügen mit höchstem Qualitätsniveau geeignet.

Druckfarben sollen üblicherweise hinsichtlich der Gebrauchseigenschaften denselben Anforderungen genügen, die bereits bei den Lacken angeführt wurden. Daneben ist die Erfüllung weiterer für Druckfarben spezifischer Anforderungen wichtig:

- hoher Anteil an Feststoffen und insbesondere Pigmenten, damit die Trocknungszeiten möglichst gering sind und
- guter Verlauf auch auf unpolaren Substraten wie Polyethylen und Polypropylen.

Erfordernisse, die mit den Druckfarben bedruckte Gegenstände, insbesondere solche aus unpolaren Kunststoffen erfüllen sollen sind:

- Gute Haftung der Farben auf dem Substrat insbesondere bei Einwirkung von Wasser
- Beständigkeit der Farben gegenüber üblichen Lösungsmitteln, Fetten, Ölen, Tensiden, wässrigen Lösungen, Säuren und Laugen
- gute Echtheiten.

Auch bei diesem Anforderungsprofil ergeben sich teilweise Zielkonflikte, die mit den Druckfarben des Standes der Technik nur unzureichend gelöst sind. Es ist beispielsweise bekannt, daß der Verlauf der Druckfarben durch Tensidzusatz verbessert werden kann, jedoch weisen die applizierten Farben eine mangelnde Wasserfestigkeit auf. Durch Lösungsmittelzusatz läßt sich die Benetzbarkeit ebenfalls verbessern, wodurch jedoch die ökologischen Vorteile der Wasserfarben eingeschränkt werden.

Polyurethandispersionen, die als Einkomponenten-Systeme zur Beschichtung unterschiedlicher Substrate einsetzbar sind, werden in der EP-B-0332326 beschrieben. Sie enthalten neben einem wasserdispergierbaren Polyurethan mit einem Molekulargewicht von mehr als 2000, das Carbonylgruppen in Keto- oder Aldehydfunktion trägt, eine weitere Komponente, die Hydrazin- oder Hydrazongruppen trägt oder das Polyurethan trägt zusätzlich zu den Carbonylgruppen in Keto- oder Aldehydfunktion Hydrazin- bzw. Hydrazongruppen. Um das Strukturelement der Carbonylgruppen in das Polyurethan einzufügen, wird empfohlen, bei dessen Herstellung Monomere wie Dihydroxyaceton, das Michael-Addukt aus Diacetonacrylamid mit Diamin oder Alkanolamin oder das Michael-Addukt aus 2 mol Diacetonacrylamid mit 2 mol Diamin einzusetzen.

Nachteilig an den unter Verwendung von Dihydroxyaceton hergestellten Dispersionen ist jedoch, daß die mit ihnen hergestellten Filme braun gefärbt sind.

Weiterhin wird in dieser Schrift vorgeschlagen, Ketogruppen in das Polyurethan einzubauen, indem man als Monomere solche wie das Michael-Addukt aus Diacetonacrylamid und Diethanolamin verwendet. Diese lassen sich zwar nach dem Verfahren der Kalthärtung als Einkomponentensystem zu Überzügen mit befriedigenden Eigenschaften verarbeiten, eignen sich jedoch nicht als Komponente in Zweikomponenten-Systemen zur Herstellung von Überzügen mit einem gehobenen Eigenschaftsniveau. Auch die Verarbeitung nach dem Einbrennverfahren liefert keine Beschichtungen, die hohen Ansprüchen genügen.

Weiterhin sind wässrige Dispersionen, die ein wasserdispergierbares Polyurethan mit Carbonylgruppen und ein Polyhydrazid enthalten, aus der DE-A-38 37 519 bekannt. Nach dieser Lehre wird die Carbonylfunktion in das Polyurethan eingefügt, indem man bei ihrer Herstellung Carbonylgruppen enthaltende Mono- oder Polyalkohole einsetzt, z. B. Hydroxyaceton, Hydroxybenzaldehyd, Acetoin, Benzoin, Addukte von Diepoxiden und Ketocarbonsäuren sowie Ketocarbonsäureester mit mindestens einer Hydroxylgruppe. In dieser Druckschrift wird auch empfohlen, diese Dispersionen als Lack oder Druckfarbe einzusetzen.

Die Dispersionen, die aus Polyhydroxycarbonylverbindungen aufgebaute Polyurethane enthalten, lassen, wenn erhöhte Anforderungen an die Lagerstabilität gestellt werden, noch Wünsche offen.

Beschichtungen aus Dispersionen, die ein Polyurethan enthalten, das aus den erwähnten Monohydroxycarbo-

nylverbindungen aufgebaut sind, können, was die mechanischen Eigenschaften und die Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln betrifft, noch nicht vollständig befriedigen. Zudem neigen diese Dispersionen zur Koagulatbildung.

Die EP-A-0646609 empfiehlt ebenfalls die Verwendung von Polyurethandispersen als Druckfarben. Die dort offenbarten Polyurethane weisen als funktionelle Gruppen endständige Hydrazingruppen auf und sind wegen ihres Gehaltes an ionischen Gruppen und Polyalkylenoxidgruppen wasserdispergierbar.

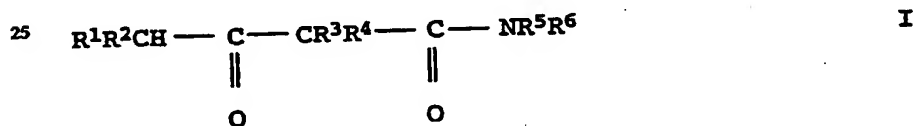
Aus der JP-A-75-98913 sind Polyurethan-Kautschuke bekannt, bei deren Herstellung Amide aus einem Alkanolamin und Acetessigsäure ($\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{CON}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ oder $\text{H}_3\text{CCOCH}_2\text{CONHC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{C}_2\text{H}_5$) und einem Aluminium- oder Eisenkomplex von Acetoacetat als Kettenverlängerer verwendet werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, wässrige Lacke mit einem insgesamt hohen anwendungstechnischen Niveau zur Verfügung zu stellen, die die Mängel des Standes der Technik nicht aufweisen und bei deren Verarbeitung zu glänzenden stark beanspruchbaren Beschichtungen keine oder nur relativ geringe Mengen an flüchtigen Verlaufshilfsmitteln eingesetzt werden müssen. Insbesondere sollen die Lacke möglichst flexibel einsetzbar sein, d. h. daß das mit ihnen erreichbare Eigenschaftsniveau der Überzüge bei Anwendung verschiedener Verarbeitungsverfahren nicht hinter dem des Standes der Technik zurückbleiben soll.

Weiterhin bestand die Aufgabe darin, Druckfarben bereitzustellen, die die Mängel des Standes der Technik nicht aufweisen und mit denen sich auch insbesondere bedruckte unpolare Substrate herstellen lassen, auf denen die Farbe beständig haftet.

Demgemäß wurden die vorstehend beschriebenen Dispersionen gefunden.

Die Dispersionen enthalten ein Polyurethan (A), welches Struktureinheiten enthält, welche sich von Verbindungen der Formel (I)



ableiten, in der die Substituenten im allgemeinen die folgende Bedeutung haben:

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ jeweils Wasserstoff, C_1 - bis C_{24} -Alkyl oder C_6 - bis C_{24} -Alkenyl

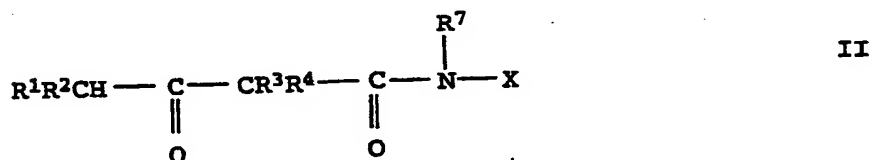
R^4 bedeutet Wasserstoff.

R^5, R^6 bedeuten im allgemeinen:

35

- a) gemeinsam C_4 - bis C_{10} -Alkandiyl, bevorzugt Butan-1,4-diyl und Pentan-1,5-diyl,
- b) jeweils C_2 - bis C_{10} -Alkyl, besonders bevorzugt C_2 - und C_3 -Alkyl oder C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl, bevorzugt Cyclopentyl oder Cyclohexyl oder C_7 - bis C_{20} -Aralkyl, bevorzugt Benzyl, oder ein Rest der Formel II

40



45

in der

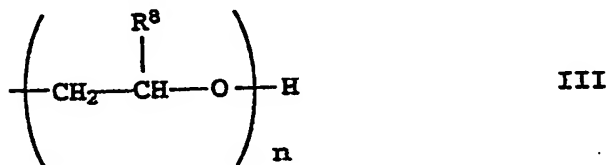
X C_2 - bis C_6 -Alkandiyl und

50

R^7 die gleiche Bedeutung wie R^5 oder R^6 mit Ausnahme des Restes der Formel II bedeutet

c) jeweils ein hydroxylterminiertes Poly- $(\text{C}_2$ - bis C_4 -alkylenoxid), bevorzugt ein Rest der Formel III,

55



60

in der

R^8 Wasserstoff, Methyl und/oder Ethyl und n 1 bis 10 bedeutet,

65 wobei

— die Reste R^5 und R^6 gemeinsam 2 bis 5 an ein aliphatisches C-Atom gebundene Hydroxylgruppen tragen und

— gegebenenfalls der Rest R^5 und/oder R^6 1 oder 2 aromatisch gebundene Hydroxylgruppen oder 1 Nitril-, tertiäre Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe, die gegebenenfalls in Form ihrer Salze vorliegen, trägt.

Im Hinblick auf die gewünschte Vernetzungsdichte und die davon abhängigen mechanischen Eigenschaften wird der Gehalt der Carbonylgruppen der von den Verbindungen der Formel (I) abgeleiteten Strukturelemente in dem Polyurethan so gewählt, daß im D allgemeinen 3 bis 140, bevorzugt 6 bis 100, besonders bevorzugt 10 bis 90 mmol dieser Gruppen pro 100 g Polyurethan vorhanden sind.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen erfolgt üblicherweise durch

I. Herstellung eines Polyurethans durch Umsetzung von

a) mehrwertigen Isocyanaten mit 4 bis 30 C-Atomen,

b) Polyolen, von denen

b1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 aufweisen und

b2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), difunktionell sind und ein Molekulargewicht von 62 bis 500 g/mol aufweisen,

c) Verbindungen der Formel I und/oder alkoholische Hydroxylgruppen tragende Kondensate, die Strukturelemente enthalten, die von Verbindungen der Formel (I) abgeleitet sind (Kondensate I),

d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (b) und (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen oder primäre oder sekundäre Aminogruppen handelt und

e) von den Monomeren (a), (b), (c) und (d) verschiedene Monomere mit wenigstens einer Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen, wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird.

II. Dispergierung des in Schritt I erhaltenen Polyurethans in Wasser.

Als Monomere (a) kommen die üblicherweise in der Polyurethanchemie eingesetzten Polyisocyanate in Betracht.

Insbesondere zu nennen sind Diisocyanate $X(NCO)_2$, wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Dodecamethyldiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, Tetramethylxylendiisocyanat (TMXDI), 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylylendiisocyanat, die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans wie das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

Als Gemische dieser Isocyanate sind besonders die Mischungen der jeweiligen Strukturisomeren von Diisocyanatotoluol und Diisocyanato-diphenylmethan von Bedeutung, insbesondere die Mischung aus 80 mol-% 2,4-Diisocyanatotoluol und 20 mol-% 2,6-Diisocyanatotoluol geeignet. Weiterhin sind die Mischungen von aromatischen Isocyanaten wie 2,4-Diisocyanatotoluol und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol mit aliphatischen oder cycloaliphatischen Isocyanaten wie Hexamethyldiisocyanat oder IPDI besonders vorteilhaft, wobei das bevorzugte Mischungsverhältnis der aliphatischen zu aromatischen Isocyanate 4 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

Als Verbindungen (a) kann man auch Isocyanate einsetzen, die neben den freien Isocyanatgruppen weitere verkappte Isocyanatgruppen, z. B. Uretidion- oder Carbodiimidgruppen tragen.

Gegebenenfalls können auch solche Isocyanate mitverwendet werden, die nur eine Isocyanatgruppe tragen. Im allgemeinen beträgt ihr Anteil maximal 10 mol-%, bezogen auf die gesamte Molmenge der Monomere. Die Monoisocyanate tragen üblicherweise weitere funktionelle Gruppen wie olefinische Gruppen oder Carbonylgruppen und dienen zur Einführung von funktionellen Gruppen in das Polyurethan, die die Dispergierung bzw. die Vernetzung oder weitere polymeranaloge Umsetzungen des Polyurethans ermöglichen. In Betracht kommen hierfür Monomere wie Isopropenyl- α,α -dimethylbenzylisocyanat (TMI).

Um Polyurethane mit einem gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrad herzustellen, können z. B. dreiwertige und vierwertige Isocyanate eingesetzt werden. Derartige Isocyanate werden z. B. erhalten, indem man zweiwertige Isocyanate miteinander umsetzt, indem man einen Teil ihrer Isocyanatgruppen zu Allophanat-, Biuret- oder Isocyanurat-Gruppen derivatisiert. Handelsübliche Verbindungen sind beispielsweise das Isocyanurat oder das Biuret des Hexamethyldiisocyanats.

Weitere geeignete höherfunktionelle Polyisocyanate sind z. B. Urethangruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von 2,4- und/oder 2,6-Diisocyanatotoluol, Isophorondiisocyanat oder Tetramethyldiisocyanat einerseits und niedermolekularen Polyhydroxyverbindungen wie Trimethylolpropan andererseits.

Im Hinblick auf gute Filmbildung und Elastizität kommen als Polyole (b) vornehmlich höhermolekulare Polyole, bevorzugt Diole (b1) in Betracht, die ein Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, vorzugsweise von etwa 1000 bis 3000 g/mol haben.

Bei den Polyolen (b1) handelt es sich insbesondere um Polyesterpolyole, die z. B. aus Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 62 bis 65 bekannt sind. Bevorzugt werden Polyesterpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von zweiwertigen Alkoholen mit zweiwertigen Carbonsäuren erhalten werden.

Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechenden Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyesterpolyole verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch, aromatisch oder heterocyclisch sein und gegebenenfalls, z. B. durch Halogenatome, substituiert und/oder ungesättigt sein. Als Beispiele hierfür seien genannt: Korksäure, Azelainsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, dimere Fettsäuren. Bevorzugt sind Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, wobei y eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist, z. B. Bernsteinsäure, Adipinsäure, Dodecandicarbonsäure und Sebacinsäure.

Als mehrwertige Alkohole kommen z. B. Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, Butan-1,3-diol, Buten-1,4-diol, Butin-1,4-diol, Pentan-1,5-diol, Neopentylglykol, Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexane wie 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, 2-Methyl-propan-1,3-diol, Methylpentandiole, ferner Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Dipropylenglykol, Polypropylenglykol, Dibutylenglykol und Polybutylenglykole in Betracht. Bevorzugt sind Neopentylglykol und Alkohole der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, wobei x eine Zahl von 1 bis 20, bevorzugt eine gerade Zahl von 2 bis 20 ist. Beispiele hierfür sind Ethylenglykol, Butan-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Octan-1,8-diol und Dodecan-1,12-diol.

Ferner kommen auch Polycarbonat-Diole, wie sie z. B. durch Umsetzung von Phosgen mit einem Überschuß von den als Aufbaukomponenten für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen Alkohole erhalten werden können, in Betracht.

Geeignet sind auch Polyesterdiole auf Lacton-Basis, wobei es sich um Homo- oder Mischpolymerisate von Lactonen, bevorzugt um endständige Hydroxylgruppen aufweisende Anlagerungsprodukte von Lactonen an geeignete difunktionelle Startermoleküle handelt. Als Lactone kommen bevorzugt solche in Betracht, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$ ableiten wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist. Beispiele sind ϵ -Caprolacton, β -Propiolacton, γ -Butyrolacton und/oder Methyl- ϵ -caprolacton sowie deren Gemische. Geeignete Starterkomponenten sind z. B. die vorstehend als Aufbaukomponente für die Polyesterpolyole genannten niedermolekularen zweiwertigen Alkohole. Die entsprechenden Polymerisate des ϵ -Caprolactons sind besonders bevorzugt. Auch niedere Polyesterdiole oder Polyetherdiole können als Starter zur Herstellung der Lacton-Polymerisate eingesetzt werden. Anstelle der Polymerisate von Lactonen können auch die entsprechenden, chemisch äquivalenten Polykondensate der den Lactonen entsprechenden Hydroxycarbonsäuren eingesetzt werden.

Die Polyesterole können auch aus untergeordneten Mengen an Mono- und/oder höherfunktionellen Monomeren aufgebaut sein. Daneben kommen als Monomere (b1) Polyetherdiole in Betracht. Sie sind insbesondere durch Polymerisation von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von BF_3 oder durch Anlagerung dieser Verbindungen gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkohole oder Amine, z. B. Wasser, Ethylenglykol, Propan-1,2-diol, Propan-1,3-diol, 1,2-Bis(4-hydroxydiphenyl)-propan oder Anilin erhältlich. Besonders bevorzugt ist Polytetrahydrofuran eines Molekulargewichts von 240 bis 5000, und vor allem 500 bis 4500.

Ebenfalls geeignet sind Polyhydroxyolefine, bevorzugt solche mit 2 endständigen Hydroxylgruppen, z. B. α -w-Dihydroxypolybutadien, α -w-Dihydroxypolymethacrylester oder α -w-Dihydroxypolyacrylester als Monomere (b1). Solche Verbindungen sind beispielsweise aus der EP-A-0622378 bekannt. Weitere geeignete Polyole sind Polyacetale, Polysiloxane und Alkydharze.

Die Polyole können auch als Gemische in beliebigen Verhältnissen eingesetzt werden.

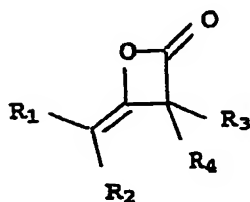
Die Härte und der Elastizitätsmodul der Polyurethane läßt sich erhöhen, wenn als Polyole (b) neben den Polyolen (b1) noch niedermolekulare Diole (b2) mit einem Molekulargewicht von etwa 62 bis 500, vorzugsweise von 62 bis 200 g/mol, eingesetzt werden.

Als Monomere (b2) werden vor allem die Aufbaukomponenten der für die Herstellung von Polyesterpolyolen genannten kurzkettigen Alkandiole eingesetzt, wobei Neopentylglykol und die unverzweigten Diole mit 2 bis 12 C-Atomen und einer geradzahlgigen Anzahl von C-Atomen bevorzugt werden.

Bevorzugt beträgt der Anteil der Polyole (b1), bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b) 10 bis 100 mol-% und der Anteil der Monomere (b2), bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b) 0 bis 90 mol-%. Besonders bevorzugt beträgt das Verhältnis der Polyole (b1) zu den Monomeren (b2) 0,2 : 1 bis 5 : 1, besonders bevorzugt 0,5 : 1 bis 2 : 1.

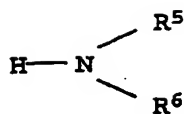
Als Komponente (c) eignen sich vor allem Verbindungen der Formel (I).

Die Verbindungen der Formel (I) sind erhältlich, indem man ein Diketen der Formel (IV)



IV

mit einem Alkanolamin der Formel (V) in einer Additionsreaktion umgesetzt.



V

5

Bei den Diketen der Formel (IV) bzw. den Aminen der Formel (V) o haben die Reste R¹, R², R³ und R⁴ bzw. die Reste R⁵, R⁶ und R⁷ die bei der Verbindung der Formel (I) angegebene Bedeutung.

Besonders bevorzugt wird ein Diketen eingesetzt, bei dem die Reste R¹, R² und R³ Wasserstoff oder einer der Reste R¹ oder R² Wasserstoff und der andere Rest R¹ oder R² und der Rest R³ ein linearer, gesättigter, nicht substituierter Hexadecylrest bedeuten.

Besonders bevorzugte Amine sind Monoaminopolyole mit zwei aliphatisch gebundenen Hydroxylgruppen (Verbindungen Ia), wie 1-Amino-2,3-propandiol, 2-Amino-1,3-Propandiol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol, Diethanolamin, Diisopropanolamin, 3-(2-Hydroxyethylamino)propanol und N-(3-Hydroxypropyl)-3-hydroxy-2,2-dimethyl-1-aminopropan.

Weiterhin geeignet sind Monoaminopolyole mit mehr als 2 aliphatisch gebundenen Hydroxylgruppen wie Tris(hydroxymethyl)methylamin, 2-[Tris-(hydroxymethyl)-methylamino]-ethansulfonsäure, 3-[Tris-(hydroxymethyl)-methylamino]-propansulfonsäure, N-[Tris-(hydroxymethyl)-methyl]-glycin, Tris-(3-hydroxypropyl)-methylamin, Glucamin und N-(2-Hydroxyethyl)-glucamin oder Diaminodiole, wie N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-ethylen-diamin, Umsetzungsprodukte aus einem diprimären Polyetherdiamin und pro Mol Polyetherdiamin 2 mol Ethylen-, Propylen- und/oder Butylenoxyd, wobei die Bedingungen für die Umsetzung des Polyetherdiamins mit dem Alkylenoxyd so ausgewählt werden sollen, daß hochselektiv das N,N'-Bis(hydroxyalkylamin)-derivat mit zwei sekundären Aminogruppen entsteht. Beispiele für die Polyetherdiamine sind z. B. 4,7-Dioxadecan-1,10-diamin, 4,11-Dioxatetradecan-1,14-diamin, α-(2-Aminomethyl-ethyl)-ω-(2-aminomethyl-ethoxy)-poly[oxy(methyl-1,2-ethandiy)] mit einem MG von 200 bis 3000, und α-(3-Aminopropyl)-ω-(3-aminopropoxy)-poly[oxy(1,4-butan-diyl)] mit einem MG von 300 bis 3000.

Monoaminopolyole mit nur einer aliphatisch gebundenen Hydroxylgruppe wie Ethanolamin, N-Methyl-ethanolamin, N-Ethyl-ethanolamin, N-Butyl-ethanolamin, N-Cyclohexyl-ethanolamin, N-terButylethanolamin, Leucinol, Isoleucinol, Valinol, Prolinol, Hydroxyethylamin, 2-(Hydroxymethyl)-piperidin, 3-(Hydroxymethyl)-piperidin, 2-(2-Hydroxyethyl)-piperidin, 2-Amino-2-phenylethanol, 2-Amino-1-phenylethanol, Ephedrin, p-Hydroxyephedrin, Norephedrin, Adrenalin, Noradrenalin, Serin, Isoserin, Phenylserin, 1,2-Diphenyl-2-Amino-ethanol, 3-Amino-1-propanol, 2-Amino-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Isopropanolamin, N-Ethyl-isopropanolamin, 2-Amino-3-Phenylpropanol, 4-Amino-1-butanol, 2-Amino-1-butanol, 2-Aminoisobutanol, Neopentanolamin, 2-Amino-1-pentanol, 5-Amino-1-pentanol, 2-Ethyl-2-butyl-5-aminopentanol, 6-Amino-1-hexanol, 2-Amino-1-hexanol, 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol, 3-(Aminomethyl)-3,5,5-trimethylcyclohexanol, 2-Aminobenzylalkohol, 3-Amino-benzylalkohol, 2-Amino-5-methylbenzylalkohol, 2-Amino-3-methylbenzylalkohol, 3-Amino-2-methylbenzylalkohol, 3-Amino-4-methylbenzylalkohol, 3-Amino-methylbenzylalkohol, 1-Aminoethyl-4-hydroxybenzylalkohol, 2-(4-Aminophenyl)-ethanol, 2-(2-Aminophenyl)-ethanol, 1-(3-Aminophenyl)-ethanol, Serin, Homoserin, Threonin, Ethanolaminessigsäure, 4-Amino-3-hydroxy-buttersäure, N-(2-Hydroxyethyl)-glycinnitril, 4-(2-Hydroxyethyl)-piperazin und 1-Amino-4-(2-hydroxyethyl)-piperazin, 2-Hydrazinoethanol oder Diaminomonooole, wie N-(2-Aminoethyl)-ethanolamin, 1-[2-(2-Hydroxyethoxy)-ethyl]-piperazin, 1,3-Diamino-2-propanol können ebenfalls eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Verbindungen der Formel (I), hergestellt aus Monoaminomonoalkoholen oder Polyaminomonoalkoholen, bezogen auf die Menge aller Monomere (c), in Mengen von nicht mehr als 50, besonders bevorzugt von nicht mehr als 20 mol-% eingesetzt.

Solche Monomere (c) aus Mono- oder Polyaminomonoalkoholen dienen z. B., eingesetzt in untergeordneten Mengen, der Steuerung der Viskosität der Polyurethan-Synthese.

Bevorzugte Addukte der Formel I sind solche aus dem Diketen bei dem die Reste R¹, R² und R³ Wasserstoff bedeuten und den Verbindungen (Ia).

Die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) kann beispielsweise auf die Art und Weise erfolgen, wie es für die Acetessigsäureamid-Derivate in den Patentschriften DE 11 42 859 oder GB 715 896 beschrieben ist.

Weiterhin eignen sich als Komponenten (c) Kondensate, die Strukturelemente enthalten, die von Verbindungen der Formel (I) abgeleitet sind (Kondensate I) wie carbonylgruppenhaltige Polyesterpolyole mit einem Molekulargewicht von 300 bis 5000 einsetzt und die beispielsweise durch Polykondensation von

- x) Verbindungen der Formel I, bei denen die Summe der an aliphatische C-Atome gebundene Hydroxylgruppen, die die Substituenten R⁵ und R⁶ und gegebenenfalls R⁷ gemeinsam tragen, 2 beträgt (Verbindungen Ia) und
- y) gegebenenfalls von den Verbindungen (Ia) verschiedene Diole, die ein Molekulargewicht von 62 bis 500 g/mol aufweisen (Diole y)
- z) mit Dicarbonsäuren

wobei das Molverhältnis gebildet aus der Summe der Verbindungen (Ia) und den Diolen (y) zu den Dicarbonsäuren 2 : 1 bis 1,05 : 1 beträgt, erhältlich sind.

Bei den Diolen (y) und den Dicarbonsäuren (z) sind solche Verbindungen bevorzugt, aus denen auch die Polyesterdiole (b1) aufgebaut sind.

Zur Herstellung der Kondensate (I) können ebenfalls, bevorzugt in untergeordneten Mengen, monofunktionelle und/oder mehr als bifunktionelle Alkohole oder Carbonsäuren eingesetzt werden.

Die Herstellung derartiger Kondensate (I) ist zum Beispiel aus der US 5 321 118 bekannt.

Die Herstellung derartiger Kondensate (f) ist zum Beispiel aus der US 5 321 118 bekannt. Die Monomere (d), die von den Komponenten (b) und Diolen (c) verschieden sind, dienen im allgemeinen der Vernetzung oder der Kettenverlängerung. Es sind im allgemeinen mehr als zweiwertige nicht-aromatische Alkohole, Amine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen sowie Verbindungen, die neben einer oder mehreren alkoholischen Hydroxylgruppen eine oder mehrere primäre und/oder sekundäre Aminogruppen tragen.

Aminogruppen tragen.

Alkohole mit einer höheren Wertigkeit als 2, die zur Einstellung eines gewissen Verzweigungs- oder Vernetzungsgrades dienen können, sind z. B. Trimethylolpropan, Glycerin oder Zucker.

10 Ferner kommen Monoalkohole in Betracht, die neben der Hydroxyl-Gruppe eine weitere gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppe tragen wie Monoalkohole mit einer oder mehreren primären und/oder sekundären Aminogruppen, z. B. Monoethanolamin.

10 naten reaktive Gruppe zugeben.
Aminogruppen, z. B. Monoethanolamin.
Polyamine mit 2 oder mehr primären und/oder sekundären Aminogruppen werden vor allem dann eingesetzt,
wenn die Kettenverlängerung bzw. Vernetzung in Gegenwart von Wasser stattfinden soll, da Amine in der
Regel schneller als Alkohole oder Wasser mit Isocyanaten reagieren. Das ist häufig dann erforderlich, wenn
15 wässrige Dispersionen von vernetzten Polyurethanen oder Polyurethanen mit hohem Molgewicht gewünscht
werden. In solchen Fällen geht man so vor, daß man Präpolymere mit Isocyanatgruppen herstellt, diese rasch in
Wasser dispergiert und anschließend durch Zugabe von Verbindungen mit mehreren gegenüber Isocyanaten
reaktiven Aminogruppen kettenverlängert oder vernetzt.
20

Hierzu geeignete Amine sind im allgemeinen polyfunktionelle Amine des Molgewichtsbereiches von 32 bis 500 g/mol, vorzugsweise von 60 bis 300 g/mol, welche mindestens zwei primäre, zwei sekundäre oder eine primäre und eine sekundäre Aminogruppe enthalten. Beispiele hierfür sind Diamine wie Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutan, Diaminoxhexan, Piperazin, 2,5-Dimethylpiperazin, Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trinopropan, Diaminodioxan, IPDA, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 1,4-Diaminocyclohexan, Aminoethylthiolamin, Hydrazin, Hydrazinhydrat oder Triamine wie Diethylentriamin oder 1,8-Diamino-4-aminomethylthioctan.

Die Amine können auch in blockierter Form, z. B. in Form der entsprechenden Ketimine (siehe z. B. CA-1 129 128), Ketazine (vgl. z. B. die US-A 4 269 748) oder Aminsalze (s. US-A 4 292 226) eingesetzt werden. Auch Oxazolidine, wie sie beispielsweise in der US-A 4 192 937 verwendet werden, stellen verkappte Polyamine dar, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane zur Kettenverlängerung der Präpolymere eingesetzt werden können. Bei der Verwendung derartiger verkappter Polyamine werden diese im allgemeinen mit den Präpolymeren in Abwesenheit von Wasser vermischt und diese Mischung anschließend mit dem Dispersionswasser oder einem Teil des Dispersionswassers vermischt, so daß hydrolytisch die entsprechenden Polyamine freigesetzt werden.

35 Die Polyurethane enthalten bevorzugt kein Polyamin oder 1 bis 10, besonders bevorzugt 4 bis 8 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (b), (c) und (d) eines Polyamins mit mindestens 2 gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen als Monomere (d).

35 bezogen auf die Gesamtheit der reaktiven Aminogruppen als Monomere (d).
Ferner können zum Kettenabbruch in untergeordneten Mengen, d. h. bevorzugt in Mengen von weniger als 10 mol-%, bezogen auf die Komponenten (b) und (d), Monoalkohole eingesetzt werden. Ihre Funktion ist im allgemeinen ähnlich wie die der Monoisocyanate, d. h. sie dienen hauptsächlich zur Funktionalisierung des Polyurethans mit radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen.
40 Kettenabbruch in untergeordneten Mengen, d. h. bevorzugt in Mengen von weniger als 10 mol-%, bezogen auf die Komponenten (b) und (d), Monoalkohole eingesetzt werden. Ihre Funktion ist im allgemeinen ähnlich wie die der Monoisocyanate, d. h. sie dienen hauptsächlich zur Funktionalisierung des Polyurethans mit radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen.

40 Polyurethans mit radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen. Ferner können zum Kettenabbruch in untergeordneten Mengen, d. h. bevorzugt in Mengen von weniger als 10 mol-%, bezogen auf die Komponenten (b) und (d), Monoalkohole eingesetzt werden. Ihre Funktion ist im allgemeinen ähnlich wie die der Monoisocyanate, d. h. sie dienen hauptsächlich zur Funktionalisierung des Polyurethans mit radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen.

Um die Wasserdispargierbarkeit der Polyurethane zu erreichen, sind die Polyurethane neben den Komponenten (a), (b), (c) und (d) aus von den Komponenten (a), (b), (c) und (d) verschiedenen Monomere (e), die wenigstens eine Isocyanatgruppe oder wenigstens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe und darüberhinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine Gruppe, die sich in hydrophile Gruppen überführen läßt, tragen, aufgebaut. Im folgenden Text wird der Begriff "hydrophile Gruppen oder potentiell hydrophile Gruppen" mit "(potentiell) hydrophile Gruppen" abgekürzt. Die (potentiell) hydrophilen Gruppen reagieren mit Isocyanaten wesentlich langsamer, als die funktionellen Gruppen der Monomere, die zum Aufbau der Polymerhauptkette dienen.

Der Anteil der Komponenten mit (potentiell) hydrophilen Gruppen an der Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) wird im allgemeinen so bemessen, daß die Molmenge der (potentiell) hydrophilen Gruppen, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (e), 30 bis 1000, bevorzugt 50 bis 500 und besonders bevorzugt 80 bis 400 mmol/kg beträgt.

Bei den (potentiell) hydrophilen Gruppen kann es sich um nichtionische oder bevorzugt um (potentiell) ionische hydrophile Gruppen handeln.

Als nichtionische hydrophile Gruppen kommen insbesondere Polyethylenglycolether aus vorzugsweise 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 80 Ethylenoxid-Wiederholungseinheiten, in Betracht. Der Gehalt an Polyethylenoxid-Einheiten beträgt im allgemeinen 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Gewichtsmenge aller Monomere (a) bis (e).

65 **Monomere (a) bis (e).**
Bevorzugte Monomere mit nichtionischen hydrophilen Gruppen sind die Reaktionsprodukte aus einem Polyethylenglykol und einem Diisocyanat, die eine endständig veretherten Polyethylenglykolrest tragen. Derartige Diisocyanate sowie Verfahren zu deren Herstellung sind in den Patentschriften US 3 905 929 und US 3 920 598 angegeben.

Ionische hydrophile Gruppen sind vor allem anionische Gruppen wie die Sulfonat-, die Carboxylat- und die Phosphatgruppe in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze sowie kationische Gruppen wie Ammonium-

Gruppen, insbesondere protonierte tertiäre Aminogruppen oder quartäre Ammoniumgruppen.

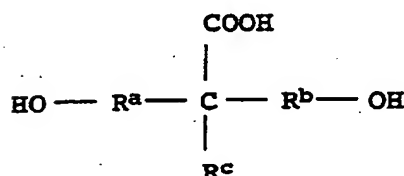
Potentiell ionische hydrophile Gruppen sind vor allem solche, die sich durch einfache Neutralisations-, Hydrolyse- oder Quaternisierungsreaktionen in die oben genannten ionischen hydrophilen Gruppen überführen lassen, also z. B. Carbonsäuregruppen, Anhydridgruppen oder tertiäre Aminogruppen.

(Potentiell) ionische Monomere (e) sind z. B. in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, S. 311—313 und beispielsweise in der DE-A-14 95 745 ausführlich beschrieben.

Als (potentiell) kationische Monomere (e) sind vor allem Monomere mit tertiären Aminogruppen von besonderer praktischer Bedeutung, beispielsweise: Tris-(hydroxyalkyl)-amine, N,N'-Bis(hydroxyalkyl)-alkylamine, N-Hydroxyalkyl-dialkylamine, Tris-(aminoalkyl)-amine, N,N'-Bis(aminoalkyl)-alkylamine, N-Aminoalkyl-dialkylamine, wobei die Alkylreste und Alkandiyl-Einheiten dieser tertiären Amine unabhängig voneinander aus 2 bis 6 Kohlenstoffatomen bestehen. Weiterhin kommen tertiäre Stickstoffatome aufweisende Polyether mit vorzugsweise zwei endständigen Hydroxylgruppen, wie sie z. B. durch Alkoxylierung von zwei an Aminstickstoff gebundene Wasserstoffatome aufweisende Amine, z. B. Methylamin, Anilin, oder N,N'-Dimethylhydrazin, in an sich üblicher Weise zugänglich sind, in Betracht. Derartige Polyether weisen im allgemeinen ein zwischen 500 und 6000 g/mol liegendes Molgewicht auf.

Diese tertiären Amine werden entweder mit Säuren, bevorzugt starken Mineralsäuren wie Phosphorsäure, Schwefelsäure, Halogenwasserstoffsäuren oder starken organischen Säuren oder durch Umsetzung mit geeigneten Quaternisierungsmitteln wie C₁- bis C₆-Alkylhalogeniden, z. B. Bromiden oder Chloriden in die Ammoniumsalze überführt.

Als Monomere mit (potentiell) anionischen Gruppen kommen üblicherweise aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Carbonsäuren und Sulfonsäuren in Betracht, die mindestens eine alkoholische Hydroxylgruppe oder mindestens eine primäre oder sekundäre Aminogruppe tragen. Bevorzugt sind Dihydroxyalkylcarbonsäuren, vor allem mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie sie auch in der US-A 3 412 054 beschrieben sind. Insbesondere sind Verbindungen der allgemeinen Formel



in welcher R^a und R^b für eine C₁- bis C₄-Alkandiyl-Einheit und RC für eine C₁- bis C₄-Alkyl-Einheit steht und vor allem Dimethylolpropionsäure (DMPA) bevorzugt.

Weiterhin eignen sich entsprechende Dihydroxysulfonsäuren und Dihydroxyphosphonsäuren wie 2,3-Dihydroxypropanphosphonsäure.

Ansonsten geeignet sind Dihydroxylverbindungen mit einem Molekulargewicht über 500 bis 10 000 g/mol mit mindestens 2 Carboxylatgruppen, die aus der DE-A 39 11 827 bekannt sind. Sie sind durch Umsetzung von Dihydroxylverbindungen mit Tetracarbonsäuredianhydriden wie Pyromellitsäuredianhydrid oder Cyclopentantetracarbonsäuredianhydrid im Molverhältnis 2 : 1 bis 1,05 : 1 in einer Polyadditionsreaktion erhältlich. Als Dihydroxylverbindungen sind insbesondere die als Kettenverlängerer aufgeführten Monomere (b2) sowie die Polyole (b1) geeignet.

Als Monomere (e) mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Aminogruppen kommen Aminocarbonsäuren wie Lysin, β-Alanin, die in der DE-A20 34 479 genannten Addukte von aliphatischen diprimären Diaminen an α,β-ungesättigte Carbonsäuren wie die N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethancarbonsäure sowie die entsprechenden N-Aminoalkyl-aminoalkylcarbonsäuren, wobei die Alkandiyl-Einheiten aus 2 bis 6 Kohlenstoffatome bestehen, in Betracht.

Sofern Monomere mit potentiell ionische Gruppen eingesetzt werden, kann deren Überführung in die ionische Form vor, während, jedoch vorzugsweise nach der Isocyanat-Polyaddition erfolgen, da sich die ionischen Monomeren in der Reaktionsmischung häufig nur schwer lösen. Besonders bevorzugt liegen die Carboxylatgruppen in Form ihrer Salze mit einem Alkaliion oder einem Ammoniumion als Gegenion vor.

Auf dem Gebiet der Polyurethanchemie ist allgemein bekannt, wie das Molekulargewicht der Polyurethane durch Wahl der Anteile der miteinander reaktiven Monomere sowie dem arithmetischen Mittel der Zahl der reaktiven funktionellen Gruppen pro Molekül eingestellt werden kann.

Normalerweise werden die Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) sowie ihre jeweiligen Molmengen so gewählt, daß das Verhältnis A : B mit

A) der Molmenge an Isocyanatgruppen und

B) der Summe aus der Molmenge der Hydroxylgruppen und der Molmenge der funktionellen Gruppen, die mit Isocyanaten in einer Additionsreaktion reagieren können.

0,5 : 1 bis 2 : 1, bevorzugt 0,8 : 1 bis 1,5 : 1, besonders bevorzugt 0,9 : 1 bis 1,2 : 1 beträgt. Ganz besonders bevorzugt liegt das Verhältnis A : B möglichst nahe an 1 : 1.

Neben den Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) werden Monomere mit nur einer reaktiven Gruppe im allgemeinen in Mengen bis zu 15 mol-%, bevorzugt bis zu 8 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten (a), (b), (c), (d) und (e) eingesetzt.

Die Polyaddition der Komponenten (a) bis (e) erfolgt im allgemeinen bei Reaktionstemperaturen von 20 bis 180°C, bevorzugt 50 bis 150°C unter Normaldruck oder unter autogenem Druck. Die erforderlichen Reaktionszeiten können sich über wenige Minuten bis einige Stunden erstrecken. Es ist auf dem Gebiet der Polyurethanchemie bekannt, wie die Reaktionszeit durch eine Vielzahl von Parametern wie Temperatur, Konzentration der Monomere, Reaktivität der Monomeren beeinflusst wird.

Zur Beschleunigung der Reaktion der Diisocyanate können die üblichen Katalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat, Zinn-II-octoat oder Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, mitverwendet werden.

Als Polymerisationsapparate kommen Rührkessel in Betracht, insbesondere dann, wenn durch Mitverwendung von Lösungsmitteln für eine niedrige Viskosität und eine gute Wärmeabfuhr gesorgt ist.

Wird die Reaktion in Substanz durchgeführt, eignen sich aufgrund der meist hohen Viskositäten und der meist nur kurzen Reaktionszeiten besonders Extruder, insbesondere selbstreinigende Mehrschneckenextruder.

Meistens werden die Dispersionen nach einem der folgenden Verfahren hergestellt:

Nach dem "Acetonverfahren" wird in einem mit Wasser mischbaren und bei Normaldruck unter 100°C siedenden Lösungsmittel aus den Komponenten (a) bis (e) ein anionisches Polyurethan hergestellt.

Es wird soviel Wasser zugegeben, bis sich eine Dispersion bildet, in der Wasser die kohärente Phase darstellt.

Das "Präpolymer-Mischverfahren" unterscheidet sich vom Acetonverfahren darin, daß nicht ein ausreagiertes (potentiell) anionisches Polyurethan, sondern zunächst ein Präpolymer hergestellt wird, das Isocyanat-Gruppen trägt. Die Komponenten (a) bis (d) werden hierbei so gewählt, daß das definitionsgemäße Verhältnis A : B größer 1,0 bis 3, bevorzugt 1,05 bis 1,5 beträgt. Das Präpolymer wird zuerst in Wasser dispergiert und anschließend durch Reaktion der Isocyanat-Gruppen mit Aminen, die mehr als 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, vernetzt oder mit Aminen, die 2 gegenüber Isocyanaten reaktive Aminogruppen tragen, kettenverlängert. Eine Kettenverlängerung findet auch dann statt, wenn kein Amin zugesetzt wird. In diesem Fall werden isocyanatgruppen zu Amingruppen hydrolysiert, die mit noch verbliebenen Isocyanatgruppen der Präpolymere unter Kettenverlängerung abreagieren.

Bei einer besonders bevorzugten Variante des Aceton- bzw. des Präpolymer-Mischverfahrens wird das Präpolymer in 2 Schritten hergestellt. Im ersten Schritt werden zunächst die Komponenten (c) und gegebenenfalls (b2) sowie ein Teil der Komponente (a) miteinander umgesetzt, bis die Isocyanatgruppen der Komponente (a) praktisch vollständig abreagiert sind. Dabei läßt sich der Reaktionsfortschritt durch Messung des NCO-Wertes, d. h. durch Bestimmung der Anzahl der noch vorhandenen NCO-Gruppen, ermitteln. Im folgenden Schritt werden anschließend die restlichen Komponenten, gegebenenfalls nach Umsetzung miteinander zu einem Präpolymer, dem aus (a), (c) und gegebenenfalls (b2) gebildeten Reaktionsgemisch beigemischt und die Umsetzung weitergeführt.

Üblicherweise wird, falls bei der Herstellung des Polyurethans ein Lösungsmittel mitverwendet wurde, der größte Teil des Lösungsmittels aus der Dispersion entfernt, beispielsweise durch Destillation bei vermindertem Druck. Bevorzugt weisen die Dispersionen einen Lösungsmittelgehalt von weniger als 10 Gew.-% und sind ganz besonders bevorzugt frei von Lösungsmitteln.

Die Dispersionen haben im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 5 bis 75, bevorzugt von 20 bis 65 Gew.-% und eine Viskosität von 10 bis 500 mPa·s (gemessen bei einer Temperatur von 20°C und einer Schergeschwindigkeit von 250 s⁻¹).

Die erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen sind üblicherweise praktisch frei von mehrwertigen Metallionen.

Hydrophobe Hilfsmittel, die unter Umständen nur schwierig homogen in der fertigen Dispersion zu verteilen sind, wie beispielsweise Phenol-Kondensationsharze aus Aldehyden und Phenol bzw. Phenolderivaten oder Epoxidharze und weitere z. B. in der DE-A-39 03 538, 43 09 079 und 40 24 567 genannten Polymere, die in Polyurethandispersionen beispielsweise als Haftungsverbesserer dienen, können nach den in den beiden oben genannten Schriften beschriebenen Methoden dem Polyurethan oder dem Präpolymeren bereits vor der Dispergierung zugesetzt werden. Geeignete hydrophobe Hilfsmittel sind beispielsweise in der DE-A-39 03 538, 40 24 567 und 43 09 079 genannt.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung werden die erfindungsgemäßen Polyurethan-Dispersionen mit radikalisch polymerisierbaren Monomeren mit einer C=C-Doppelbindung modifiziert, die keine Isocyanatgruppen oder gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen aufweisen (Monomere f). Dabei handelt es sich vor allem um die bei der Herstellung von Emulsionspolymerisationen üblicherweise eingesetzten Monomere.

Geeignete Monomere (f) sind z. B. die C₁- bis C₆-Alkylester der (Meth)acrylsäure sowie Laurylacrylat und Butandiolacrylat oder carbonylgruppenhaltige Verbindungen, wie z. B. Methylvinylketon, (Meth)Acrolein, Crotonaldehyd, Diaceton(meth)acrylamid, Diaceton(meth)acrylat.

Weitere Monomere sind z. B. Vinylester von bis zu 20 C-Atome enthaltende Carbonsäuren wie Vinylaurat, -stearat, Vinylacetat und Vinylpropionat, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen wie Styrol und Vinyltoluol, ethylenisch ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril, ethylenisch ungesättigte Amide wie Acrylamid und Methacrylamid, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid und Vinylidenchlorid und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 C=C-Doppelbindungen wie Butadien und Ethylen.

Das Monomer (f) kann während der Synthese des Polyurethans (A), vor der Dispergierung des Polyurethans (A) oder der wässrigen Dispersion, die das Polyurethan (A) enthält zugegeben werden und durch konventionelle Methoden radikalisch polymerisiert werden. Hierzu werden radikalbildende Polymerisationsinitiatoren zu der Mischung von der Polyurethan-Dispersion und dem Monomer (f) zugegeben. Ferner kann das Monomer (f) als Zulauf in einer Initiatorhaltigen Polyurethandispersion zudosiert werden.

Falls eine Pffropfung des aus dem Monomer (f) gebildeten Polymer auf das Polyurethan gewünscht wird, empfiehlt es sich, bei der Synthese des Polyurethans Monomere mit einer radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindung mitzuverwenden.

Um eine Vernetzung des Polyurethans (A) zu bewirken, wird der wässrigen Dispersion üblicherweise ein Vernetzungsmittel (B), das funktionelle Substituenten aufweist, die mit den Struktureinheiten, die sich von Verbindungen der Formel (I) ableiten, in einer Additions- oder Kondensationsreaktion reagieren, hinzugefügt. Derartige Vernetzungsmittel (B) sind beispielsweise Verbindungen mit mindestens einer Aldehydgruppe oder mindestens 2 funktionellen Substituenten, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus primärer Aminogruppe, sekundärer Aminogruppe, Hydrazingruppe, Hydrazidgruppe, Aminoxygruppe, Isocyanatgruppe oder blockierter Isocyanatgruppe. 5

Geeignete Polyamine sind z. B. nichtpolymere Amine, wie z. B. Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Propylendiamin, Butylendiamin, 1,6-Hexandiamin, 1,12-Dodecandiamin, Cyclohexylendiamin, Piperazin, 2-Methylpiperazin, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Tolyldiamin, Xylyldiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Menthandiamin und m-Xylyldiamin. Die reaktive Aminoverbindung kann auch ein Polymer sein, wie z. B. ein Aminogruppen enthaltendes Acryl-, Polyester- oder Polyurethanharz, ein Polypropylenoxyd mit Aminogruppen (Jeffamine), oder ein Polyethylenimin. 10

Diese Amine können auch in blockierter Form eingesetzt werden, also in Form ihrer Aldimine bzw. Ketimine. Diese blockierten Amine sind allgemein bekannt und beispielsweise von K.J. Kim und R.C. Williams in "Proceedings of the annual Water-Borne and Higher Solids Symposium, New Orleans, 57, (1993)" und von B. Vogt-Birnbrich in "Proceedings of the 21st International Conference in Organic Coatings, Athen, 55, (1995)" sowie in EP-A-552469 und EP-A-584818 beschrieben. Bevorzugt werden mit aromatischen Aldehyden wie Benzaldehyd blockierte Amine verwendet. 15

Geeignete Polyhydrazide sind z. B. Dicarbonsäuredihydrazide wie sie beispielsweise in der EP-A-442 652, Seite 11, Zeile 52 bis Seite 12, Zeile 1 beschrieben sind. Diese leiten sich bevorzugt von Dicarbonsäuren, aus denen auch die Polyesterdiole, die als Komponente (b1) eingesetzt werden können, aufgebaut sind. Weiterhin können auch die entsprechenden Polyhydrazon-Derivate Verwendung finden, z. B. solchen, die sich von Aceton oder Butanon ableiten. 20

Weitere geeignete Polyhydrazide, die eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen, sind z. B. in der EP-A-629 657 beschrieben. 25

Weiterhin sind als Vernetzungsmittel (B) Polyisocyanate, die durch Uminierung vernetzend wirken, ebenfalls geeignet. Solche Verbindungen werden beispielsweise in der DE-A-41 21 946 beschrieben.

Vernetzungsmittel mit Aminoxygruppen, die auch in Form ihrer Salze eingesetzt werden können, sind z. B. aus der EP-A-516 074 oder aus der DE-A-42 19 384 bekannt. 30

Eine weitere Vernetzungsmöglichkeit besteht in der Zugabe von Aldehyden mit einer oder mehreren Aldehydgruppen, die gegebenenfalls auch geschützt sein können, zu der erfindungsgemäßen Dispersion.

Geeignete Monoaldehyde sind z. B. Verbindungen der Formel $X-R^9-CHO$, in der R^9 ein C_1 - bis C_6 -Alkandilyrest und X ein Wasserstoffatom oder einen Hydroxycarbonylrest bedeutet. Bevorzugte Aldehyde sind Formaldehyd, Acetaldehyd und Benzaldehyd. 35

Als mehrfunktionelle Aldehyde eignen sich niedermolekulare Verbindungen, insbesondere aliphatische Aldehyde der Formel $OCH-(CH_2)_n-CHO$, worin n eine ganze Zahl von 0 bis 8, vorzugsweise von 0 bis 4 ist, wie Glyoxal oder Glutardialdehyd.

Man kann auch Oligomere, Polymere oder Copolymere von ethylenisch ungesättigten, radikalisch polymerisierbaren Aldehyden als Vernetzungskomponente einsetzen. Geeignete ethylenisch ungesättigte, radikalisch polymerisierbare Aldehyde sind z. B. Acrolein, Methacrolein, Formylstyrol und Hydroxymethylfurfuryl(meth)acrylat. Derartige Vernetzungskomponenten können, wenn sie nicht ausreichend löslich sind, in der wässrigen Phase der Dispersion dispergiert sein und bei der Anwendung als Bindemittel an der Filmbildung teilnehmen. Oligomere oder polymere Vernetzungskomponenten dieser Art mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 500 000 (Gewichtsmittelwert) sind bevorzugt. 40

Unter geschützten Aldehydgruppen werden entsprechende Derivate verstanden, die eine vergleichbare Reaktionsfähigkeit haben wie die freien Aldehydgruppen selbst. Geeignet sind z. B. Acetale, Mercaptale und Mercaptole, Dioxolane und Dithiolane. Acetal- bzw. Dioxolangruppen, die aus der Umsetzung von Aldehydgruppen mit Alkanolen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder mit Alkandiolen mit 2 oder 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest entstanden sind, werden bevorzugt. 45

Beispiele von ungesättigten Monomeren mit geschützten Aldehydfunktionen sind Diethoxypropylacrylat und -methacrylat und Acryloyl- oder Methacryloyl-oxypropyl-1,3-dioxolan. 50

Weitere geeignete Aldehyd-Derivate sind Aldimin-Verbindungen, die durch die Umsetzung eines, gegebenenfalls substituierten, aromatischen oder heteroaromatischen Aldehyds mit einem, gegebenenfalls polyfunktionellen, primären Amin erhalten werden. Diese Verbindungen sind allgemein bekannt und sind z. B. in der EP 552 469 A3 oder in der US-P 5 451 653 beschrieben. 55

Die Vernetzung kann auch über Michael Akzeptoren erfolgen. Geeignete Michaelakzeptoren sind allgemein bekannte Verbindungen die in der DE-A-42 37 492 beschrieben sind.

Im allgemeinen führt man die Vernetzung durch eine Michael-Addition in Anwesenheit eines Katalysators durch. Geeignete Katalysatoren sind Lewis-Basen oder Brönstedt-Basen, wie sie in der DE-A-42 37 492 beschrieben werden. 60

Die Mengen an Komponenten (A) und (B) werden bevorzugt so gewählt, daß das molare Verhältnis der Carbonylgruppen der von den Verbindungen der Formel (I) abgeleiteten Strukturelemente zu den funktionellen Substituenten der Verbindungen (B) 0,1 : 1 bis 10 : 1 bevorzugt 1,5 : 1 bis 0,5 : 1 beträgt.

Weitere geeignete Vernetzungsmittel (B) sind Aminoplastharze, z. B. Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte wie sie bei D.H. Solomon, The Chemistry of Organic Filmpolymers, S. 235 ff, John Wiley & Sons, New York, 1967, beschrieben sind. Es handelt sich bevorzugt um Melamin-Formaldehyd-Kondensationsharze mit einem Molekulargewicht von bevorzugt 250 bis 1000, besonders bevorzugt um ihre partiell bzw. vollständig 65

veretherte Derivate. Der Veretherungsgrad beträgt vorzugsweise mindestens 45% bezogen auf die maximale mögliche Veretherung. Die Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte sind mit Monoalkoholen von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. mit Methanol, Ethanol, Propanol und bevorzugt mit Butanol, und/oder Monoethern von Diolen mit insgesamt 2 bis 7 Kohlenstoffatomen verethert.

Die Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte können jedoch auch teilweise durch andere vernetzende Aminoplaste, wie sie z. B. in "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/2, Teil 2, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, S. 319 ff, beschrieben sind, ersetzt werden.

Weitere Vernetzungsmöglichkeiten ergeben sich auch mit Polyisocyanaten. Geeignete Isocyanatverbindungen sind insbesondere die allgemein bekannten handelsüblichen "High-solid-Isocyanate", hydrophilierten und/oder blockierten Isocyanate (vgl. DE-A-42 16 536).

Geeignete Isocyanate sind die als Monomere (a) aufgeführten Isocyanate, die zum Aufbau des Polyurethans eingesetzt werden. Darunter sind insbesondere die mehrwertigen Isocyanate mit mehr als 2 Isocyanatgruppen bevorzugt.

Als Blockierungsmittel für die Isocyanate kommen beispielsweise Alkohole und Oxime, z. B. Acetonoxim oder Methylethylketonoxim in Betracht.

Vernetzungsmittel (B) können weiterhin polymere Harze, die oximblockierte Isocyanatgruppen tragen, sein, wie sie in der DE-A-42 37 030, DE-A-33 45 448, WO 93/01245 und in US-Patent 5358997 beschrieben sind.

Die Vernetzung der Polyurethane (A), die in der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion enthalten sind, mit einem Polyisocyanat, erfolgt üblicherweise in Gegenwart eines basischen Katalysators, z. B. eines tertiären Alkylamins.

Mit Ausnahme der nicht blockierten Isocyanate und der Aldimine werden die erfindungsgemäßen Dispersionen im allgemeinen zu einem beliebigen Zeitpunkt vor der Verarbeitung mit dem Vernetzungsmittel vermischt. Es ist gleichfalls möglich, daß Vernetzungsmittel dem Polyurethan (A) auch schon vor dessen Dispergierung in Wasser zuzusetzen.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können auch weitere wasseremulgierbare oder -dispergierbare Harze, wie Polymer-, Polyurethan-, Polyester-, Epoxyd- oder Alkydharze sowie handelsübliche Hilfs- und Zusatzstoffe wie Treibmittel, Entschäumer, Emulgatoren, Verdickungsmittel, Verlaufsmittel und Thixotropiermittel, Farbmittel wie Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Erfindungsgemäße Dispersionen, die als Vernetzungsmittel (B) eine Verbindung mit Aldehyd-, primären oder sekundären Amino-, Hydrazin-, Aminoxy-, Hydrazid- oder Ketoxim-blockierten Isocyanatgruppen enthalten, stellen sog. Einkomponenten-Systeme dar, da sie innerhalb eines beliebigen Zeitraumes nach ihrer Herstellung verarbeitet werden können.

Bei erfindungsgemäßen Dispersionen, denen als Vernetzungsmittel (B) eine Verbindung mit nicht-blockierten Isocyanatgruppen zugesetzt wurde, handelt es sich um sog. Zweikomponenten-Systeme, denn wegen des begrenzten Zeitraumes, innerhalb der die entsprechende Mischung verarbeitet werden sollte (ca. 8 Stunden), wird die Abmischung üblicherweise vom Verarbeiter der Dispersionen vorgenommen.

Die auf diese Weise hergestellten Beschichtungsmittel werden im allgemeinen nach den in der Lackindustrie üblichen Verfahren auf das zu beschichtende Werkstück aufgetragen, also beispielsweise durch Walzen, Spritzen, Streichen, Gießen, Tauchen.

Die anschließende Trocknung bzw. Aushärtung des Lacks kann sowohl durch Kalthärtung (d. h. durch Trocknung bei Temperaturen von 0 bis 80°C, bevorzugt bei Raumtemperatur) oder nach dem sog. Einbrennverfahren (d. h. durch Trocknung üblicherweise bei Temperaturen von 80 bis 280°C) erfolgen.

Für die Kalthärtung eignen sich vor allem Vernetzungsmittel mit Aldehyd-, Aldimin-, primären oder sekundären Amino-, Hydrazin-, Aminoxy- oder Hydrazidgruppen.

Es wird vermutet, daß die die Vernetzung bewirkenden Polyadditions- bzw. Polykondensationsreaktion bei diesen Systemen erst ablaufen, wenn ein großer Teil des Wassers verdampft ist. Die Beschichtungszusammensetzungen stellen deshalb ein einkomponentiges System aus Bindemittel und Vernetzer dar.

Die Kalthärtung läßt sich auch in Gegenwart von Vernetzungsmitteln (B) mit freien Isocyanatgruppen durchführen. Bei dieser Art der Verarbeitung sollte der Auftrag der erfindungsgemäßen Dispersion auf das Werkstück spätestens innerhalb eines Zeitraumes von ca. 8 Stunden nach der Vermischung mit dem Vernetzer erfolgen.

Bei der Verwendung von (hetero)aromatischen Aldimingruppen aufweisenden Vernetzungsmitteln (B) kann ebenfalls eine Kalthärtung durchgeführt werden. Die Lagerzeit der erfindungsgemäßen Dispersionen beträgt in diesem Falle je nach Zusammensetzung von einer Stunde bis zu mehreren Wochen.

Für den Fall, daß der Lack nach dem Einbrennverfahren verarbeitet werden soll, eignen sich als Vernetzungsmittel insbesondere die genannten Aminoplastharze, blockierte und nicht-blockierte Polyisocyanate und die Michael-Akzeptoren.

Eine gewisse Vernetzung des Polyurethans erfolgt unter den Bedingungen des Einbrennverfahrens auch bei Abwesenheit eines Vernetzers. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Vernetzung in Anwesenheit von Lewis- oder Brönstedt-Basen wie tertiären Aminen, z. B. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) erfolgt.

Die erfindungsgemäßen Überzugsmittel eignen sich besonders für die Lackierung von Holz, Metall, Kunststoffen, für die Beschichtung von Papier, Leder, Textil, für die Herstellung von Formkörpern, Druckfarben und als Klebstoffe.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen zeichnen sich dadurch aus, daß auch solche, die keine oder nur verhältnismäßig geringe Mengen an Verlaufsmittel enthalten, sich zu hochwertigen Lacküberzügen verarbeiten lassen.

Weiterhin lassen sich die erfindungsgemäßen Dispersionen sowohl als Ein- als auch als Zweikomponenten-System nach dem Verfahren der Kalthärtung als auch nach dem Einbrennverfahren verarbeiten. Dies ist für

Verarbeiter, die verschiedene dieser insgesamt 4 Verarbeitungsvarianten anwenden, vorteilhaft, weil er für unterschiedliche Verarbeitungsverfahren nur eine geringe Zahl von Polyurethandispersionen bevorraten muß.

Daneben eignen sich wässrige Dispersionen, die das Polyurethan (A) enthalten, hervorragend für die Herstellung von Druckfarben. Diese Druckfarben sind bevorzugt wie folgt zusammengesetzt:

- (I) 15—30 Gew.-% eines Bindemittels, bestehend im wesentlichen aus dem Polyurethan (A) und dem Vernetzungsmittel (B) 5
- (II) 7 bis 15 Gew.-% eines Pigments
- (III) 2 bis 5 Gew.-% eines als Lösungsmittel geeigneten Alkohols
- (IV) 4,5 bis 10 Gew.-% übliche Zusätze 10
- (V) 45 bis 70 Gew.-% Wasser.

Als Vernetzungsmittel (B) werden bevorzugt die vorstehend näher beschriebenen Polyhydrazide in den bereits genannten Mengenverhältnissen eingesetzt.

Bei den üblichen Zusätzen handelt es sich um Hilfsmittel und Zusatzstoffe, wie sie allgemein in Druckfarben eingesetzt werden, also beispielsweise Wachse, Antischaummittel, Dispergierungs- und Benetzungsmittel sowie Microzide. 15

Ansonsten handelt es sich bei den in den Druckfarben eingesetzten Komponenten (ii) bis (v) um die allgemein in Druckfarben eingesetzten, die beispielsweise aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, Volume A22; 1993 VCH Publishers, Inc.; Seite 143 bis 155 bekannt sind. 20

Diese Druckfarben eignen sich insbesondere für das Bedrucken von Kunststofffolien wie Polyethylen- oder Polypropylenfolien, die eine Oberflächenspannung von 30 bis 50, bevorzugt 35 bis 40, besonders bevorzugt von 37 bis 39 mN/m (gemessen mit Wasser bei einer Temperatur von 23°C) aufweisen. Das Bedrucken kann nach den allgemein üblichen Verfahren erfolgen (vgl. loc. cit. S. 145 und 146).

Die Kunststofffolien mit derartigen Oberflächenspannungen sind handelsübliche Folien, die Corona-behandelt wurden. 25

Diese Druckfarben weisen in Kombination mit den empfohlenen Substraten ein günstiges Benetzungsverhalten auf. Die bedruckten Folien sind gegenüber üblichen mechanischen Beanspruchungen und Lösungsmitteln beständig.

Abkürzungen und Markenzeichen: 30

ADDH: Adipinsäuredihydrazid

Basophob® WE: Polyethylenwachs-Dispersion der Fa. BASF

Basoplast® 20 Konz.: Diketen aus Stearinsäure der Fa. BASF

BD-1,4: 1,4-Butandiol der Fa. BASF

BHAA: Addukt aus einem mol Diethanolamin und einem mol Diketen 35

DAAM: Diacetonacrylamid

DBU: 1,8-Diazabicyclo(5,4,0)undec-7-en

DETA: N-(2-Aminoethyl)-,12-ethandiamin der Fa. BASF

DMEA: 2-Dimethylaminoethanol der Fa. BASF

DMPA: Dimethylolpropionsäure der Fa. Angus Chemie 40

FG: Feststoffgehalt in Gew.-%, nach Destillation gemessen

IPDI: Vestanat IPDI der Fa. Hüls/Isophorondiisocyanat

Luhydran® A 848 S: Wäßrige, selbstvernetzende Polymerdispersion der Fa. BASF

MEK: Methylethylketon

MG: Molekulargewicht 45

Neutral1: Neutralisationsmittel zur Neutralisation der ionischen Gruppen des Polyurethans

Neutral2: Wie Neutral1

NMP: N-Methylpyrrolidon

NVD: Theor. Vernetzungsdichte aus der Umsetzung von ADDH mit eingebautem BHAA (in mmol/kg fest) 50

PD-1,3: 1,3-Propandiol

Pluriol® P 600: Polypropylenglykol der Fa. BASF

P-THF 2000: Polytetrahydrofuran 2000 der Fa. BASF

PUD: Polyurethandispersion

TEA: Triethylamin

TMP: Trimethylolpropan 55

th.: theoretisch

VVD: Theor. Vernetzungsdichte aus der Umsetzung von DETA mit Isocyanatgruppen (in mmol/kg fest)

Wacoblau® 9A 918 018: Blaue Pigmentpaste der Fa. BASF K + E.

Beispiele 60

Synthesebeispiele für Verbindungen der Formel I

Verbindung Ia 65

Zu einer Vorlage aus 231,3 g (2,22 mol) Diethanolamin, 1000 ml Tetrahydrofuran und 25 g Pyridin wurden bei 25°C 168,14 g Diketen (2 mol) innerhalb einer Stunde zugegeben. Das überschüssige Diethanolamin und das Pyridin wurden durch die Zugabe von Ionenaustauscher (Lewatit) 100G1 stark sauer) und Filtration abgetrennt.

Nach Zugabe von 2,7 g Triphenylphosphin in die entgaste klare Lösung wurde der Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden 341,09 g einer hellgelben Flüssigkeit isoliert (90,14% der Theorie). Die Analysendaten (^{13}C - und ^1H -NMR) weisen auf eine Reinheit größer 95% hin. Ausgangsverbindungen konnten nicht detektiert werden. Triphenylphosphinoxid ist im Produkt vorhanden.

5

Verbindung Ib

Zu einer Vorlage aus 749,5 g (7,129 mol) Diethanolamin und 1250 ml Tetrahydrofuran wurden bei 25°C 599,4 g (7,129 mol) Diketen innerhalb von 90 min zugegeben. Anschließend wurde das Tetrahydrocuran abdestilliert. Es wurde ein viskoses hellgelbes Öl isoliert. Gewicht: 1354,4 g (Theorie 1348,9 g). Die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren stimmen mit der Struktur des Produkts überein und weisen auf eine Reinheit von mindestens 95% hin. Es konnte kein Ausgangsmaterial detektiert werden.

10

Verbindung Ic

15

Es wurden analog zur Herstellvorschrift von Verbindung Ib 261 g (3,105 mol) Diketen mit 326,4 g (3,104 mol) Diethanolamin in 1000 ml Aceton umgesetzt; jedoch betrug die Temperatur bei der Umsetzung 15°C und die Zugabe des Diketens erfolgte innerhalb von 15 min. Nach Entfernung des Acetons wurden 596,9 g (Theorie 587,4 g) eines hellgelborangen niederviskosen Öles isoliert. Die NMR-Spektren stimmen mit der Produkt-Struktur überein. Es konnte kein Ausgangsmaterial detektiert werden.

20

Verbindung Id

Zu einer Vorlage aus 707,2 g (6,726 mol) Diethanolamin und 848,4 g Methylethylketon wurden bei 15°C 565,4 g (6,726 mol) Diketen innerhalb von 2 Stunden zugegeben. Anschließend wurden der auf 40°C erwärmten Lösung 996,79 g (4,484 mol) Isophorondiisocyanat und 0,5 ml Dibutylzinnäurat 50%ig in Xylol zugegeben und die Mischung 4 Stunden bei 85°C umgesetzt. Die Abnahme des Isocyanatgehalts wurde mittels Infrarotspektroskopie (Isocyanatsignal bei ca. 2270 cm^{-1}) verfolgt.

25

Verbindung Ie

30

Es wurden analog zur Herstellvorschrift von Verbindung Ib 1614 g (19,2 mol) Diketen mit 2018,6 g (19,2 mol) Diethanolamin in 2422 g THF umgesetzt. Die Vorlage aus THF und Diethanolamin wurde dabei auf 0°C gekühlt und die Diketen-Zugabe erfolgte in ca. 2 h 30 min. Anschließend wurde der größte Teil des Lösungsmittels im Vakuum abdestilliert. Das gewünschte Produkt, das noch Lösungsmittelreste enthielt, wurde in Form eines hellgelben Öles mit einer Viskosität von 2400 mPa·s isoliert.

35

Synthesebeispiele für Polyurethandispersionen mit Carbonylgruppen

Verbindung II

40

In einer ersten Stufe wurde Pluriol P 600 aminiert: In einem 1,2 l Rohrreaktor, der mit 500 ml Katalysator bestehend aus 50% NiO, 20% CuO und 30% ZrO_2 befüllt ist, wurden 150 ml/h Pluriol P 600 mit 450 ml/h Ammoniak kontinuierlich umgesetzt. Die Reaktionstemperatur lag im Reaktor zwischen 205 und 215°C. Der Druck betrug 200 bar und die Wasserstoffmenge 50 l/h. Bei 1–3 mbar wurden die leichtflüchtigen Bestandteile (Wasser, Ammoniak) bei einer Sumpftemperatur von bis 100°C abdestilliert. Das Produkt ist durch folgende Kennzahlen charakterisiert: Gesamtamin-Zahl: 174,1 mg KOH/g; tertiäre Amin-Zahl: 1,3 mg KOH/g; sekundäre Amin-Zahl: 6,3 mg KOH/g; Hydroxyl-Zahl: 30,2 mg KOH/g und Wassergehalt 0,06 Gew.-%.

45

50

In einer zweiten Stufe wurden in einem 10 l-Rührkessel 2840 g des obigen Polyetheramins vorgelegt. Durch mehrmaliges Evakuieren und Beaufschlagen mit Stickstoff wurde der Reaktorinhalt inertisiert. Bei einer Temperatur von 105°C wurden dann 500 g Propylenoxid zudosiert. Nach einer Abreaktionsphase (bis zur Druckkonstanz) wurde der Kessel für ca. 20 min evakuiert, um eventuelle leichtflüchtige Bestandteile zu entfernen. Eine weitere Aufarbeitung muß nicht durchgeführt werden. Das entstandene Polyetheraminopolyol wies folgende Kenndaten auf: Hydroxyl-Zahl: 291 mg KOH/g; Amin-Zahl: 147 mg KOH/g; tertiäre Amin-Zahl: 36,3 mg KOH/g; sekundäre Amin-Zahl: 102,9 mg KOH/g; Wassergehalt 0,12 Gew.-%; Dichte 1,000 g/cm^3 ; pH-Wert 11,4 und Viskosität 326 mPa·s.

55

60

In der letzten Stufe wurden 2640 g des propoxylierten Polyetheramins und 300 g Tetrahydrofuran vorgelegt. Zu dieser gekühlten Vorlage wurden 523,7 g (6,23 mol) Diketen unter kräftigem Rühren innerhalb von 4 Stunden bei einer Temperatur von 0 bis 15°C zugegeben. Am Ende der Addition wurde das Produkt 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt und anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt. Es entstand ein leichtoranges Öl, das noch Lösemittelreste enthielt.

Verbindung III

65

Zu einer bei 40°C geheizten Vorlage aus 512 g (1 mol) Basoplast 20 Konz. und 500 g Toluol wurden innerhalb von einer Stunde 105,14 g (1 mol) Diethanolamin zugegeben. Am Ende der Addition wurde das Toluol bei 90–95°C destillativ entfernt. Es entstand ein hellbräunlicher Feststoff. Durch IR-Analyse wurde die Verschwin-

dung der Diketen-Struktur bestätigt.

Dispersion 1

Zu einer Vorlage aus 133,3 g Polytetrahydrofuran (MG 2000; 0,067 mol), 13,9 g (0,073 mol) der Verbindung Ia, 10,7 g Dimethylolpropionsäure (0,08 mol), 21 g Butandiol-1,4 (0,23 mol) und 43,3 g Methyläthylketon wurden 110,4 g Isophorondiisocyanat (0,497 mol) und 0,07 g Dibutylzinndilaurat 50%ig in Xylol gegeben und die Mischung 2,5 Stunden bei 90°C umgesetzt. Anschließend wurde das entstandene Präpolymer mit 200 g Aceton verdünnt und mit 6,5 g Triethylamin (0,063 mol) neutralisiert. Der Isocyanatgehalt betrug vor der Neutralisation 0,92 g/100 g (th. 0,68%). Durch Zugabe von 500 g VE-Wasser, 3 g Diethylentriamin (0,029 mol) in 16,7 g Wasser gelöst und anschließende Entfernung des Acetons wurde eine opaleszierende Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 37,5% und einem pH-Wert von 7,8 erhalten. Der Gehalt an Ketogruppen beträgt th. 245, der Salzgehalt th. 214 mmol/kg Feststoff.

Dispersion 1a: Polyurethandispersion mit Carbonylgruppen und Adipinsäuredihydrazid als Vernetzer

Zu 100 g der Dispersion 1 wurden 0,82 g Adipinsäuredihydrazid zugegeben (Molverhältnis der Hydrazidgruppen zu den Carbonylgruppen von 1 : 1).

Dispersion 1b: Polyurethandispersion mit Carbonylgruppen und Polyethylenimin als Vernetzer

Zu 100 g der Dispersion 1 wurden 0,44 g Polyethylenimin Polymine® G10 als 20%ige wässrige Lösung zugegeben (Verhältnis der Amingruppen zu den Ketogruppen von ca. 1 : 1).

Dispersion 2: Reproduktion von Dispersion 1 mit direkter Zugabe von Adipinsäuredihydrazid

Nach der Herstellvorschrift von Dispersion 1 wurde die Dispersion aus 400 g Polytetrahydrofuran 2000, 41,8 g der Verbindung Ia, 32,19 g Dimethylolpropionsäure, 63,08 g Butandiol-1,4, 331,23 g Isophorondiisocyanat, 19,43 g Triethylamin und 8,94 g Diethylentriamin hergestellt. 24,38 g Adipinsäuredihydrazid (78,5%ig) wurden vor der destillativen Entfernung des Acetons hinzugefügt. Es wurde eine opaleszierende Dispersion erhalten mit einem Feststoffgehalt von 36,6 und einen pH-Wert von 7,8.

Dispersion 3: Reproduktion von Dispersion 2 mit Zugabe von Adipinsäuredihydrazid nach Destillation

Dispersion 3 wurde gemäß der Herstellvorschrift von Dispersion 2 hergestellt, mit dem Unterschied, daß an Stelle von Verbindung Ia Verbindung Ib eingesetzt wurde und das Adipinsäuredihydrazid vor der destillativen Entfernung des Acetons hinzugefügt wurde.

Es entstand eine opaleszierende Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 36,4% und einem pH-Wert von 7,8.

Dispersion 4: Polyurethandispersion mit Carbonylgruppen

Zu einer Vorlage aus 400 g von Polytetrahydrofuran (0,2 mol), 81,7 g der Verbindung Ia (0,43 mol), 32,19 g Dimethylolpropionsäure (0,24 mol), 38,75 g Butandiol-1,4 (0,43 mol) und 130 g Methyläthylketon wurde bei einer Temperatur von 59°C 317,89 g Isophorondiisocyanat (1,43 mol) und 0,2 g Dibutylzinndilaurat 50%ig in Xylol gegeben. Die Mischung wurde 5 Stunden bei 92°C umgesetzt. Anschließend wurde mit 600 g Aceton verdünnt und mit 19,43 g Triethylamin (0,19 mol) neutralisiert. Der Isocyanatgehalt betrug vor Neutralisation 0,87 g/100 g (th. 0,68%). Durch Zugabe von 1350 g VE-Wasser, 8,94 g Diethylentriamin (0,086 mol) in 50 g Wasser gelöst, anschließende Entfernung des Acetons und Zugabe nach Destillationsende von 44,16 g Adipinsäuredihydrazid (84,7%ig, 0,215 mol) wurde eine opaleszierende Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 40% und einen pH-Wert von 8,1 erhalten. Der Gehalt an Ketogruppen beträgt th. 478, der Salzgehalt th. 214 mmol/kg Feststoff. Das molare Verhältnis der Hydrazidgruppen zu der Ketogruppen beträgt 1 : 1.

Dispersion 4a

Die Dispersion 4a wurde analog Dispersion 4 hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß kein ADDH zugegeben wurde. Zusätzlich wurde sie mit 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoff DBU vermischt.

Dispersion 5: Polyurethandispersion mit Carbonylgruppen

Zu einer Vorlage aus 400 g von Polytetrahydrofuran (0,2 mol), 10,2 g der Verbindung Ib (0,58 mol), 46,95 g Dimethylolpropionsäure (0,35 mol), 90,12 g Butandiol-1,4 (1 mol) und 250 g Methyläthylketon wurden bei einer Temperatur von 65°C 517,96 g Isophorondiisocyanat (2,33 mol) und 0,2 g Dibutylzinndilaurat 50%ig in Xylol gegeben. Die Mischung wurde 6 Stunden bei 91°C umgesetzt. Anschließend wurde mit 700 g Aceton verdünnt und mit 28,33 g Triethylamin (0,28 mol) neutralisiert. Der Isocyanatgehalt betrug vor Neutralisation 0,90 g/100 g (th. 0,79%). Durch Zugabe von 1800 g VE-Wasser, 13,76 g Diethylentriamin (0,13 mol) in 50 g Wasser gelöst, anschließende Entfernung des Acetons und Zugabe nach Destillationsende von 59,57 g Adipinsäuredihydrazid (84,7%ig, 0,29 mol) wurde eine opaleszierende Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 41% und einen pH-Wert von 7,8 erhalten. Der Gehalt an Ketogruppen beträgt th. 480, der Salzgehalt th. 232 mmol/kg Feststoff.

Vergleichsbeispiel 1 (V): Polyurethandispersion ohne Carbonylgruppen

Analog zur Herstellvorschrift für Dispersion 1 wurden 400 g Polytetrahydrofuran (0,2 mol), 32,1 g Dimethylolpropionsäure (0,24 mol), 90,1 g Butandiol (1 mol) und 348,2 g Isophorondiisocyanat (1,565 mol) mit 0,2 g Dibutylzinndilaurat-Lösung in 160 Methylethylketon umgesetzt. Nach Verdünnung mit 600 g Aceton wurde einen isocyanatgehalt von 0,8 g/100 g gemessen (th. 0,64%). Es wurde mit 19,4 g Triethylamin (0,192 mol) neutralisiert, mit 1500 g VE-Wasser dispergiert und mit 8,6 g Triethylendiamin (0,083 g), gelöst in 50 g Wasser, vernetzt. Es wurde eine Polyurethandispersion mit einem opaleszierenden Aussehen, einem Feststoffgehalt von 37,5% und einem pH-Wert von 7,9 erhalten. Der Salzgehalt beträgt th. 214 mmol/kg Feststoff.

Vergleichsbeispiel 2 (V): Beispiel 8 aus EP-A-332326 wurde nachgestellt, ohne Zugabe von Adipinsäuredihydrazid

Anstelle von NMP wurden Methylethylketon und Aceton als Lösemittel verwendet, da für Vergleichszwecke die Dispersion lösemittelfrei sein soll.

Die reaktive Ketoverbindung wurde zunächst aus 21,75 g Diethanolamin (0,207 mol) und 35,05 g Diacetonacrylamid (0,207 mol) in 35,05 g Methylethylketon hergestellt.

Bei der darauffolgenden Synthese des Präpolymeren wurde an Stelle von Oxyflex S 1063-120, da die Zusammensetzung dieses Polyesters nicht näher spezifiziert wurde, das Produkt Capa 210, verwendet. Capa 210 ist ein Polycaprolacton der Fa. Interlox, mit einem Molgewicht von 1000 g/mol (Beispiel 910 g/mol). Das Präpolymer wurde aus 400 g Capa 210 (0,4 mol), der Addukt-Lösung (0,207 mol), 51,18 g DMPA (0,389 mol), und 437,93 g Isophorondiisocyanat (1,97 mol) in 201 g Methylethylketon ohne Katalysator hergestellt und wies nach 45 min bei 90°C und Abkühlung auf 35°C einen Isocyanatgehalt von 6,88 g/100 g (th. 6,83%) auf. Die Neutralisation wurde mit 40 g Triethylamin (0,395 mol) und die Dispergierung mit 1480 g VE-Wasser durchgeführt, wobei das Präpolymer mit 45,3 g Hydrazinhydrat (0,906 mol) gelöst in 92 g Wasser kettenverlängert wurde. Nach Destillation der Lösemittel wurde eine milchigweiße, leicht opaleszierende Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 38,3% und einen pH-Wert von 8,1 erhalten. Der Gehalt an Salzgruppen beträgt th. 377, der Gehalt an Ketogruppen th. 201 mmol/kg Feststoff.

Die Dispersion hatte einen starken Eigengeruch und zeigte bei der Destillation und der weiteren Behandlung eine erhöhte Neigung zur Schaumbildung.

Vergleichsbeispiel 2a (V): Behandlung der Dispersion aus Vergleichsbeispiel 2 (V): mit Adipinsäuredihydrazid

Zu 100 g der Dispersion aus Vergleichsbeispiel 2. wurden 0,67 g Adipinsäuredihydrazid zugegeben (Molares Verhältnis der Hydrazidgruppen zu den Ketogruppen von 1 : 1).

Vergleichsbeispiel 3 (V)

Herstellung einer PUD aus einem Diethanolamin/Diacetonacrylamid-Addukt

23,13 g Diethanolamin (0,22 mol) und 37,23 g Diacetonacrylamid (0,22 mol) wurden in 40 g Methylethylketon 7 h bei 85°C unter Stickstoff umgesetzt. Diese Lösung wurde ohne weitere Behandlung verwendet. Gemäß der Herstellvorschrift für Dispersion 1 wurde aus 400 g Polytetrahydrofuran (0,2 mol), 60,36 g des Addukts aus Diethanolamin und Diacetonacrylamid (0,22 mol) 32,19 g Dimethylolpropionsäure (0,24 mol), 57,68 g Butandiol (0,64 mol) und 317,89 g Isophorondiisocyanat (1,43 mol) in 130 g Methylethylketon mit 0,2 g Dibutylzinndilaurat-Lösung ein Präpolymer hergestellt. Nach Verdünnung mit 600 g Aceton betrug der Isocyanatgehalt 0,88 g/100 g (th. 0,68%). Anschließend wurde mit 19,43 g Triethylamin neutralisiert und durch Zugabe von 1500 g VE-Wasser dispergiert. Zur Vernetzung wurden zusätzlich 8,94 g Diethylentriamin addiert. Nach Entfernung der Lösemittel wurde eine weiße Dispersion mit vielen Stippen erhalten. Das Polyurethan setzte sich über Nacht zum Teil ab. Der Gehalt an Ketogruppen beträgt th. 245, der Salzgehalt th. 214 mmol/kg Feststoff.

Vergleichsbeispiel 4 (V)

Herstellung einer PUD aus Dihydroxyaceton

Nach der Herstellvorschrift von Dispersion 1 wurde ein Präpolymer aus 400 g Polytetrahydrofuran (0,2 mol), 19,82 g Dihydroxyaceton (0,22 mol), 32,19 g Dimethylolpropionsäure (0,24 mol), 69,39 g Butandiol (0,77 mol) und 346,79 g Isophorondiisocyanat (1,56 mol) mit 0,2 g Dibutylzinndilaurat-Lösung in 130 g Methylethylketon hergestellt (Reaktionszeit: 4 h). Die Präpolymer-Lösung war braungefärbt. Nach Verdünnung mit 600 g Aceton betrug der Isocyanatgehalt 0,79 g/100 g (th. 0,68%). Es wurde mit 19,43 g Triethylamin (0,19 mol) neutralisiert und mit 1500 g VE-Wasser dispergiert. Anschließend wurden 8,94 g Diethylentriamin gelöst in 50 g Wasser zugegeben. Nach Entfernung der Lösemittel wurde eine gelblichweiße Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 37,1% und einen pH-Wert von 8,1 erhalten. Der Gehalt an Ketogruppen beträgt th. 245, der Salzgehalt th. 214 mmol/kg Feststoff. Durch Auftragen auf eine Glasplatte mit einer Trockenschichtdicke von ca. 50 µm wurde einen gelblich gefärbten Film mit Orangenhautstruktur erhalten.

Vergleichsbeispiel 5 (V)

Es wurde versucht, aus einem Addukt aus Diethanolamin und Diacetonacrylamid, eine Dispersion mit einem theoretisch berechneten Gehalt an Ketogruppen von 335 mmol/kg Feststoff aus folgenden Komponenten für die Präpolymer-Synthese herzustellen: Ein Voraddukt aus 34,7 g Diethanolamin und 55,85 g Diacetonacrylamid wurde in 60 g N-Methylpyrrolidon 7 h bei 85°C umgesetzt. Dieses wurde mit 400 g eines Polyesterdiols aus Adipinsäure, Isophthalsäure und Hexandiol-1,6 mit einem MG von 2000 (Lupraphen® VP 9206 der BASF AG), 40,24 g Dimethylolpropionsäure, 57,68 g Butandiol-1,4, 90 g Methylethylketon, 362,35 g Isophorondiisocyanat, 0,2 g Dibutylzinndilaurat-Lösung versetzt. Nach 2 h bei 91°C gelierte das Prepolymer. Die Zugabe der restlichen Komponenten (600 g Aceton, 24,3 g Triethylamin, 1550 g VE-Wasser und 8,8 g Diethylentriamin) entfiel deshalb.

Vergleichsbeispiel 6 (V)

Herstellung einer PUD aus Diacetonalkohol

In einem 4 l-Druckkessel wurden zunächst 400 g Polytetrahydrofuran (0,2 mol), 32,19 g Dimethylolpropionsäure (0,24 mol), 81,11 g Butandiol (0,9 mol), 13,42 g TMP und 393,47 g Isophorondiisocyanat (1,77 mol) in 160 g Aceton mit 0,2 g Dibutylzinndilaurat-Lösung 1,5 Stunden bei 86°C unter autogenem Druck umgesetzt. Anschließend wurden 34,85 Teile Diacetonalkohol (0,3 mol) zugegeben und die Reaktion wurde 3 Stunden bei einer Temperatur von 118°C weitergeführt. Nach Verdünnung mit 600 g Aceton betrug der Isocyanatwert 0,81 g/100 g (th. 0,64%). Zur Neutralisation wurden 19,43 g Triethylamin (0,192 mol) zugegeben. Durch Zugabe von 1650 Teile VE-Wasser wurde die Dispersion gebildet, worauf mit 8,94 g Diethylentriamin (0,99 mol) gelöst in 50 g Wasser vernetzt wurde. Nach Entfernung des Acetons wurde eine leicht opaleszierende milchigweiße Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 37,4% und einen pH-Wert von 7,9 erhalten. Der Gehalt an Ketogruppen beträgt th. 308, der Salzgehalt th. 197 mmol/kg Feststoff. Durch Aufrakeln auf eine Glasplatte mit einer Trockenschichtdicke von ca. 50 µm ohne Filmbildungsmittel wurde einen Film mit vielen Spannungsrissen, die von der Seite aus zur Mitte gerichtet sind, erhalten. Es wurde Butylglykol mit einem neutralen pH-Wert langsam zugetropft: nach den ersten Tropfen war bereits Koagulat entstanden.

Die Dispersionen der Beispiele 6 bis 10 und der Vergleichsbeispiele 7(V) bis 10(V) wurden unter Verwendung der in Tabelle 1 angegebenen Monomere nach dem bei Beispiel 3 angegebenen Verfahren hergestellt.

A. Anwendungstechnische Prüfungen als Lacke

Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfungen als Lacke sind in den Tabellen 2a, 2b, 2c, 3 und 4 wiedergegeben.

B. Herstellung und anwendungstechnische Prüfung der Druckfarben

Die Dispersionen gemäß Tabelle 5 wurden mit den dort angegebenen Mengen an Pigmenten und sonstigen Hilfsmitteln vermischt, indem in die Dispersion in folgender Reihenfolge die folgenden Komponenten eingebracht wurden:

1. eine Lösung aus dem Ammoniak und Wasser
2. eine Lösung aus Basophob und dem restlichen Wasser
3. Isopropanol
4. Pigmentpaste.

Die Druckfarben wurden, ggf. nach Lagerung, auf Corona-behandeltes Polyethylen mit einer Oberflächenspannung von 38 mN/m durch Aufrakeln aufgetragen, dann 2 min bei 60 oder 90°C forciert getrocknet. Die Trockenschichtdicke betrug $\leq 6 \mu\text{m}$.

Die Prüfungsergebnisse zu den anwendungstechnischen Prüfungen für Druckfarben finden sich in der Tabelle 6.

Tabelle 1: Herstellung von PUD (Gewichtsteile an Ausgangsstoffen)

Disper- sion	6 ¹⁾	7	8	9	10	7 (V)	8 (V)	9 (V)	10 (V)
P-THF 2000	400	400	400	400	400	403	403	400	400
DMPA	54	32	32	32	32	31	31	31	31
BD-1,4	87	77	63	63	39	-	-	108	108
PD-1,3	-	-	-	-	-	152	152	-	-
BHAA	190	21	42	42	82	-	-	-	-
IPDI	627	340	331	331	318	568	568	568	568
TEA	-	20	20	20	20	-	-	-	-
DMEA	29	-	-	-	-	21	21	21	21
DETA	17	9	9	9	9	9	-	9	-
ADDH	-	10	19	19	37	-	-	-	-
FG	38,9	38,3	38,6	37,4	38,6	43,3	46,0	42,2	39,1
Aussehen	milchig	opak	opak	opak	opak	milchig- opak	opak	opak	milchig
pH-Wert	7,8	7,8	7,7	-	-	8,1	7,2	8,4	8,6
VVD	121	99	97	97	92	70	0	73	0
NVD	0	121	244	244	459	0	0	0	0

1) Bsp. Nr. 6a bzw. 6b: Zu 400 g einer gemäß Dispersion 6 hergestellten Dispersion wurden 9,64 g ADDH (Bsp. 6a) bzw. 24 ml 1nNaOH und anschließend 48 g Polyethylenimin als 10%ige wäßrige Lösung (Molverhältnis Aminogruppen zur Carbonylgruppen ca. 1:1) Bsp. 6b) zugegeben.

Dispersion 11

Die Dispersion 11 wurde analog Dispersion 6 hergestellt, jedoch mit dem Unterschied, daß kein ADDH

zugegeben wurde.
Feststoffgehalt: 39,6%
pH-Wert: 7,9.

Dispersion 11a

5

Dispersion 11a wurde durch Vermischung von Dispersion 11 mit 0,5 Gew.-% bezogen auf Festharz DBU.

Dispersion 11b

10

Dispersion 11b wurde hergestellt durch die Vermischung von 100 TL Dispersion 11 mit 2,45 TL Adipinsäuredihydrazid (Molverhältnis der Hydrazidgruppen zu den Carbonylgruppen von 1 : 1).

Dispersion 12

15

Die Dispersion 12 wurde analog Dispersion 11 hergestellt.
Feststoffgehalt: 40,8%
pH-Wert: 7,9.

Dispersion 12a

20

Dispersion 12a wurde hergestellt durch die Vermischung von 100 TL Dispersion 12 mit 2,52 TL Adipinsäuredihydrazid (Molverhältnis der Hydrazidgruppen zu den Carbonylgruppen von 1 : 1).

Dispersion 13

25

Nach dem bei Beispiel 3 angegebenen Verfahren wurde eine Dispersion aus folgenden Komponenten hergestellt: 678,4 g Verbindung II, 53,65 g DMPA, 87,42 g Butandiol-1,4, 537,97 g IPDI, 40,48 g TEA und 17,2 g DETA. Es entstand eine opaleszierende Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 23,9% und einem pH-Wert von 8,4. Der Gehalt an Ketogruppen beträgt th. 952, der Salzgehalt th. 228 mmol/kg Feststoff.

30

Dispersion 13a

Zu 100 TL Dispersion 13 wurden 1,96 TL Adipinsäuredihydrazid zugegeben (Molverhältnis der Hydrazidgruppen zu den Carbonylgruppen von 1 : 1).

35

Dispersion 14

Nach dem bei Beispiel 3 angegebenen Verfahren wurde eine Dispersion aus folgenden Komponenten hergestellt: 400 g Polytetrahydrofuran 2000, 368,33 g Verbindung III, 83,16 g DMPA, 36,05 g Butandiol-1,4, 455,72 g IPDI, 50,19 g TEA und 17,2 g DETA. Es entstand eine opaleszierende Dispersion mit einem Feststoffgehalt von 24,9% und einem pH-Wert von 8,0. Der Gehalt an Ketogruppen beträgt th. 400, der Salzgehalt th. 352 mmol/kg Feststoff.

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2a: Prüfungsergebnisse der nach a) hergestellten Lackoberflächen

Dispersion	LM-Bedarf [Gew.-%]	Pd-Härte 1) 0,5 h [Anzahl]	Pd-Härte 1) 1 h [Anzahl]	Pd-Härte 1) 3 h [Anzahl]	Pd-Härte 1) 5 h [Anzahl]	Pd-Härte 1) 1 d [Anzahl]
1	/	37	45	46	46	46
1 a	/	47	48	49	51	52
1 (V)	7	11	39	42	45	45
2 (V)	/	37	61	61	61	67
2 a (V)	/	60	74	69	60	67
4	/	41	62	62	62	62
5	1	9	88	101	101	108
6	1	24	79	79	95	105
6 a	2	18	86	98	109	124
6 b	4	9	69	93	99	118
12	7	40	63	94	102	103
12 a	5	64	100	111	119	131
13	2		19	25	31	56
13 a	2		18	61	65	77

1) Pd-Härte: Oberflächenstärke gemessen nach (c)

Tabelle 2b

Prüfungsergebnisse der nach e) hergestellten Filme

Disper- sion	Quellung THF	AV THF	Quellung Ethanol (50 %-ig)	AV Ethanol (50 %-ig)
1	881 %	18,6 %	767 %	14,2 %
1a	401 %	4,0 %	222 %	0,4 %
1b	610 %	6,7 %	166 %	1,3 %
1 (V)	gelöst	/	gelöst	/
2 (V)	stark gequollen*	/	952%	15,9%
2a (V)	stark gequollen*	/	1011%	20,0%
4	488 %	6,0 %	196 %	1,9 %
5	295 %	0,0 %	179 %	0,0 %

*sehr klebrig

Tabelle 2c

Wasserdampfprüfung f)

Dispersion	Visuell - sof.*	Nagelhärte - sof.*	Visuell - 1 h*	Nagelhärte - 1h*
1	3	3	3	2
1a	2	3	2	2
1 (V)	3	5	3	2
2 (V)	5	5	5	2
2a (V)	5	5	5	2
4	3	5	1	2
5	3	5	1	2
6	4	5	4	3
6a	2	2	1	2
6b	4	5	2	2
12	2	2	2	2
12a	1	2	1	1
13	2	4	1	2
13a	2	4	1	1

* 0 = beste Note, 5 = schlechteste Note

Diese Ergebnisse zeigen, daß bereits ohne Vernetzungsmittel die erfindungsgemäße carbonylgruppenhaltige Dispersion verbesserte Beständigkeiten aufweist. Ferner bewirkt die Zugabe von Vernetzer beim Vergleichsprodukt keine Verbesserung der Beständigkeit.

Tabelle 3

Prüfungsergebnisse der nach b) hergestellten Oberflächen

Dispersion	11 ²	11a	11b
Acetontest ¹⁾ [Anzahl] (j) 60°C 70°C 80°C 90°C	50 60 75 > 100	50 > 100	> 100
Pendel-Härte ¹⁾ [Anzahl] (c) 60°C 70°C 80°C 90°C	126 126 124 114	131 128 122 122	123 124 135 137
Erichsentiefung ¹⁾ [mm] (i) 60°C 70°C 80°C 90°C	> 10 > 10 > 10 > 10	> 10 > 10 > 10 > 10	> 10 > 10 > 10 > 10
Gitterschnitt ¹⁾ [Note*] (h) 60°C 70°C 80°C 90°C	1 1 0 - 1 0	0 - 1 0 - 1 0 - 1 0 - 1	1 1 0 - 1 0 - 1
Abrieb [mg] (g)	23,9 / 23,6	25,8 / 24,5	26 / 24,7

* 0 = beste Note, 5 = schlechteste Note

1) Filme auf Gradientenofenbleche aufgezogen; 2) Flash-Rostung

Die Ergebnisse aus Tab. 3 zeigen, daß mit einer katalytischen Menge eines basischen Katalysators vergleichbare Ergebnisse erhalten werden wie mit einer stöchiometrischen Vernetzer-Menge. Sowohl die Zugabe von DBU (Dispersion 11a) als auch von ADDH (Dispersion 11b) verhindert die Flash-Rostung.

Tabelle 4: Prüfungsergebnisse der nach (b) aus Dispersion 4a auf Gradientenofenblech hergestellten Oberflächen

Temperatur [°C]	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160
Schichtdicke [μm]	37	34	30	34	33	35	32	33	35	35	34
Glanz visuell [%] (v)	98										97
Pendeldämpfung [sek] (c)	161	164	161	162	157	155	140	125	127	136	122
Gitterschnitt [Note*] (h)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Erichsentiefung [mm] (i)	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10	>10
Aceton-Doppelhübe [Anzahl] (j)	16	17	18	19	23	27	35	42	>50	>50	42
MEK-Doppelhübe [Anzahl] (j)	90	90	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100	>100
H ₂ SO ₄ -Test 38%-ig (l) 24h RT [Note*]	0		1		1		1		0		0
NaOH-Test 1%-ig (l) 24h RT [Note*]	0		0		0		0		0		0
NaOH-Test 5%-ig (l) 24h RT [Note*]	5		5		5		5		3		0

*0 = beste Note; 5 = schlechteste Note

Diese Ergebnisse zeigen, daß sich mit steigender Temperatur die Beständigkeit des Klarlackes verbessert. Bei etwa 150°C wird eine optimale Eigenschaftskombination erreicht.

Tabelle 5

Herstellung von Druckfarben-Formulierungen (Gewichtsteile)

Dispersion	Teile	Ammoniak 25%-ig	iso- Propanol	Basophob WE	Wasser	Wacoblau
2	49,2	2,0	5,0	5,0	38,8	25
4	45,0	2,0	5,0	5,0	43,0	25
6	46,3	2,0	5,0	5,0	41,7	25
7	47	2,0	5,0	5,0	41	25
8	46,5	2,0	5,0	5,0	41,5	25
9	49,2	2,0	5,0	5,0	38,8	25
10	46,2	2,0	5,0	5,0	41,8	25
7 (V)	39,1	2,0	5,0	5,0	38,9	25
8 (V)	41,6	2,0	5,0	5,0	46,4	25
9 (V)	42,7	2,0	5,0	5,0	45,3	25
10 (V)	52,6	2,0	5,0	5,0	35,4	25

Tabelle 6: Prüfergebnisse bei Druckfarben

Druckfarbe aus	Lagerung	Viskosität [sek.] (m)	Trocknung	Tesa-Abriss [%] (n)	Naßwischfestigkeit* (o)	Naßreib-, -knitterfest. nach 30' (p)	Naßreib-, -knitterfest. nach 1d* (p)	Naßhaftung nach 30' (q)	Naßhaftung nach 1d (q)	Glanzgrad bei 60° (r)	Verlauf (s)
Disp.2	3d-50°C	ca. 22	2'-60°C	0/0	1	3	3	gut	gut	glänzend	etw. streifig
Disp.2	3d-50°C	ca. 22	2'-90°C	0/0	1	1	1	gut	gut	glänzend	etw. streifig
Disp.4	RT	11,7	2'-60°C	0/0	1	1	1	gut	gut	glänzend	gut
Disp.4	3d-50°C	12,2	2'-60°C	0/0	1	1	1	gut	gut	glänzend	gut
Disp.6	RT	11,6	2'-60°C	0/0	1	5	5	gut	schlecht	glänzend	gut
Disp.7	RT	11,4	2'-60°C	0/1	1	4-5	4-5	gut	gut	glänzend	gut
Disp.7	3d-50°C	ca. 55	2'-60°C	0/0	1	4-5	4-5	gut	gut	glänzend	etw. streifig
Disp.7	3d-50°C	ca. 55	2'-90°C	0/0	1	1	4	gut	gut	glänzend	etw. streifig
Disp.8	RT	11,4	2'-60°C	1/0	1	1	1	gut	gut	glänzend	gut
Disp.8	3d-50°C	13,3	2'-60°C	0/0	1	1	1	gut	gut	glänzend	gut
Disp.9	RT	11,5	2'-60°C	0/0	1	1-2	1-2	gut	gut	glänzend	gut
Disp.9	3d-50°C	15,3	2'-60°C	0/0	1	1	1	gut	gut	glänzend	etw. streifig
Disp.10	RT	11,6	2'-60°C	0/0	1	1	1	gut	gut	glänzend	gut

Druckfarbe aus	Lagerung	Visko- sität [sek.] (m)	Trocknung	Tesa- Abriss [%] (n)	Naßwisch- festig- keit* (o)	Naßreib, -knitter- fest. nach 30' + (p)	Naßreib, -knitter- fest. nach 1d* (p)	Naß- haftung nach 30' (q)	Naß- haftung nach 1d (q)	Glanzgrad bei 60* (r)	Verlauf (s)
Disp. 10	3d-50°C	15,0	2'-60°C	0/0	1	1	1	gut	gut	glänzend	gut
Disp. 7 (v)	RT	11,2	2'-60°C	-/1	1	4	4	schlecht	schlecht	glänzend	gut
Disp. 7 (v)	RT	11,2	2'-90°C	-/1	1	3-4	4	gut	mäßig	glänzend	gut
Disp. 7 (v)	3d-50°C	11,2	2'-60°C	D/2	1	4	4	mäßig	mäßig	glänzend	gut
Disp. 7 (v)	3d-50°C	11,2	2'-90°C	0/0	1	3	4	gut	mäßig	glänzend	gut
Disp. 8 (v)	RT	11,5	2'-60°C	-/1	1	5	4-5	schlecht	schlecht	glänzend	gut
Disp. 8 (v)	RT	11,5	2'-90°C	-/0	2	4	4-5	mäßig	schlecht	glänzend	gut
Disp. 9 (v)	3d-50°C	11,6	2'-60°C	-/0	1	4	4	mäßig	mäßig	glänzend	gut
Disp. 9 (v)	3d-50°C	11,6	2'-90°C	-/1	1	3-4	3-4	gut	mäßig	glänzend	gut
Disp. 9 (v)	RT	11,7	2'-60°C	0/10	1	4	5	gut	mäßig	glänzend	gut
Disp. 9 (v)	RT	11,7	2'-90°C	0/3	1	3	4	gut	schlecht	glänzend	gut
Disp. 10 (v)	RT	11,9	2'-60°C	-/20	1	3-4	3-4	gut	gut	glänzend	gut
Disp. 10 (v)	RT	11,9	2'-90°C	-/0	1	4	4	mäßig	mäßig	glänzend	gut
Disp. 10 (v)	3d-50°C	11,5	2'-60°C	0/0	1	4	4-5	mäßig	mäßig	glänzend	gut
Disp. 10 (v)	3d-50°C	11,5	2'-90°C	0/0	1	4	4	gut	mäßig	glänzend	gut

*0 = beste Note; 5 = schlechteste Note

Die erfindungsgemäßen Dispersionen sind denen des Standes der Technik insbesondere im Hinblick auf die Naßreib-Knitterfestigkeit überlegen.

a) Verfilmung auf Glas:

Prüfmethode

Die Dispersionen wurden ohne Zusatz auf Glasplatten mit einer Trockenschichtdicke von ca. 50 µm aufgerakelt und bei Normklima getrocknet. Die Filme wurden nach Trocknung optisch beurteilt. Falls im Film Fehler vorhanden waren (Stippen, Spannungsrisse, Trübung, Orangenhautstruktur, Krater usw.) wurde den Dispersionen gerade soviel Butylglykol zugesetzt, bis nach Trocknung die Filmoberfläche klar, glänzend und fehlerfrei war. Die benötigte Menge an Butylglykol ist als LM-Bedarf in Gew.-% angegeben. 5

b) Verfilmung auf Blech:

Die Dispersionen wurden mit einem Filmziehrahmen auf normale Blechteile oder auf Gradientenofenbleche mit einer Schichtdicke von im allg. 150–200 µm naß aufgezogen, 10 min bei Raumtemperatur vorge-trocknet und anschließend eingebrannt.

c) Die Oberflächenhärte (Pd-Härte) wurde nach DIN 53 157 mit einem König-Gerät bestimmt. In der folgenden Tabelle 1 ist die Anzahl der Aufschläge wiedergegeben. Die Messungen wurden zu verschiedenen, in Tabelle 2a angegebenen Zeiten nach dem Aufrakeln der Dispersionen durchgeführt. 10

d) Schichtdicke: die Bestimmung erfolgte nach DIN 50 982.

e) Quellungsexperimente:

Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten wurden allen Dispersionen zur Verbesserung der Filmbildung 15 5 Gew.-% Butylglykol zugesetzt. Es wurden ca. 2 mm dicke Filme gegossen. Nach 10 Tage wurden Filmstücke in Tetrahydrofuran (THF) bzw. 50%igem Ethanol 24 h gequollen. Nach Rücktrocknung wurden Auswaschverlust (AV) und Quellungswert bestimmt.

f) Wasserdampfprüfung:

Die Wasserdampfprüfung wurde nach DIN 68 860B an zweischichtigen Lackierungen auf Holz durchge-führt. Die visuelle Beurteilung und die Prüfung der Nagelhärte erfolgten sofort (sof.). 20

g) Abriebprüfung:

50 g Dispersion mit zugesetzter, ermittelter Butylglykol-Menge wurden 5 bis 10 min mit einem Dispermat gerührt, 1 Tag stehengelassen und mit 200 µm Drahtakel auf Abraserglasplatten aufgetragen. Nach Tem-perung 1 Tag bei Raumtemperatur, 16 Stunden bei 60°C und mindestens 48 Stunden im Klimaraum wurde 25 die Abriebprüfung mit dem Gerät Taber Abraser Modell 503 wie folgt bestimmt: Schleifstein CS 10; Belastung 2 × 1 Kg; 1000 Umdrehungen mit 80% Absaugung.

h) Gitterschnitt: die Prüfung erfolgte nach DIN 53 151.

i) Erichsentiefung: die Prüfung erfolgte nach ISO 1520.

j) Aceton/MEK-Test: ein Eisenblech der Qualität St 1405 wurde mit der zu prüfenden Dispersion oder 30 Zubereitung beschichtet. Nach Trocknung wurde ein in Aceton getränktes Wattepfropfen auf einer ausge-wählten Lackstelle des beschichteten Bleches unter leichtem Andrücken hin- und hergerieben (1 × hin, 1 × her, ist 1 Doppelhub DH). Diese Prüfung erstreckt sich über 50 bis 100 DH. Sofern der Film bis dahin nicht abgetragen wurde, gilt der Film als vernetzt bzw. ausgehärtet.

k) Schwefelsäuretest 28%ig: die Durchführung erfolgte nach Vorgabe der Fa. Dr. Kurt Herberts (DKH), 35 Wuppertal, folgendermaßen: ein kleiner Wattepfropfen, der in obiger Säure getränkt wurde, wurde auf den Prüfling aufgelegt. Nach 4 Stunden im Umluft-Trockenschrank bei 60°C wurde die Probe dann nach DIN 53 230 Tab. 1 von Noten von 0 bis 5 (0 = sehr gut, 5 = schlecht) beurteilt.

l) Schwefelsäuretest 38%ig und Natronlaugetest 1- und 5%ig: die Durchführung der Prüfung erfolgte wie bei Methode i), wobei die Lagerung 24 Stunden bei Raumtemperatur beträgt. 40

m) Viskosität:

Die Bestimmung der Auslaufzeit erfolgte nach DIN 53 211 mit einem Din 4-Becher.

n) Haftfestigkeit:

Die Haftfestigkeit wurde nach der Tesa-Abrißmethode in % beurteilt. Dabei wurde ein Tesafilmstreifen von 20–25 mm Breite (Tesa-film 104-Beiersdorf AG) auf den zu prüfenden Druck geklebt, gleichmäßig ange-drückt und ruckartig abgezogen. Die Prüfung erfolgte 1. nach der Trocknung, 2. nach der Wasserlagerung. 45

o) Naßwischfestigkeit:

Der noch nasse Druck wurde auf eine glatte, feste Unterlage gelegt. Unter leichtem Druck wurde mit einem weichen feuchten Papiertuch 50 mal in der gleichen Richtung gewischt. Es wurde visuell beurteilt, ob und wie stark das Papier eingefärbt, bzw. der Druck vom Substrat abgewischt war. 50

p) Naßreib-, -knitterfestigkeit:

Die Prüfung erfolgte im Anschluß an die Naßhaftungsprüfung und zwar so, daß die Abrakelung Lack gegen Lack "unter Wasser" 20 mal kreisend gerieben werden konnte.

q) Naßhaftung:

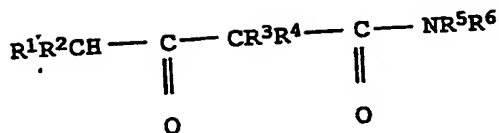
Die getrocknete Abrakelung wurde in einen Eimer mit Wasser gelegt. Durch leichtes Reiben der Lackie-rung "im Wasser" mit dem Daumen wurde beurteilt, ob sich die nasse Beschichtung vom Untergrund abreiben ließ oder nicht. Geprüft wurde nach 30 min und 24 h Wasserlagerung. 55

r) Glanzgrad: Der Glanz wurde optisch beurteilt.

s) Verlauf: Der Verlauf wurde optisch beurteilt. 60

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersionen, enthaltend ein Polyurethan (A), mit Struktureinheiten, welche sich von Verbin-dungen der Formel (I)



I

ableiten, in der die Substituenten die folgende Bedeutung haben:

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ jeweils Wasserstoff, C_1 - bis C_{24} -Alkyl oder C_6 - bis C_{24} -Alkenyl

R^4 Wasserstoff

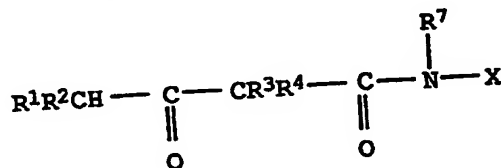
R^5, R^6 a) gemeinsam C_4 - bis C_{10} -Alkandiyl,

b) jeweils C_2 - bis C_{10} -Alkyl, C_5 - bis C_6 -Cycloalkyl oder C_7 - bis C_{20} -Aralkyl,

c) jeweils ein hydroxylterminiertes Poly-(C_2 - bis C_4 -alkylenoxid), oder

d) ein Rest R^5 oder R^6 die unter (a) bis (c) angegebenen Bedeutung und der andere Rest Wasserstoff

oder ein Rest der Formel II



II

in der

X C_2 - bis C_6 -Alkandiyl bedeutet und

R^7 gleichbedeutend ist mit R^5 oder R^6 mit der Ausnahme, daß R^7 nicht ein Rest der Formel II bedeutet,

wobei

— die Reste R^5 und R^6 in jedem der Fälle (a) bis (d) insgesamt 2 bis 5 an aliphatische C-Atome

gebundene Hydroxylgruppen tragen und

— gegebenenfalls der Rest R^5 und/oder R^6 1 oder 2 aromatisch gebundene Hydroxylgruppen oder 1

Nitril-, tertiäre Amino-, Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe, die gegebenenfalls in Form ihrer Salze

vorliegen, trägt.

2. Polyurethandispersionen nach Anspruch 1, enthaltend Struktureinheiten, welche sich von Verbindungen der Formel I ableiten, bei denen die Summe der an aliphatische C-Atome gebundene Hydroxylgruppen, die

die Substituenten R^5 und R^6 insgesamt tragen, 2 beträgt (Verbindungen Ia).

3. Polyurethandispersionen nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Gehalt der Carbonylgruppen der von den Verbindungen der Formel (I) abgeleiteten Strukturelementen in dem Polyurethan 3 bis 140 mmol pro 100 g

Polyurethan (A) beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 3, umfassend die

Verfahrensschritte

I. Herstellung eines Polyurethans oder Isocyanatgruppen-tragenden Polyurethanpräpolymers durch Umsetzung von

a) mehrwertigen Isocyanaten mit 4 bis 30 C-Atomen,

b) Polyolen, von denen

b1) 10 bis 100 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), ein Molekulargewicht

von 500 bis 5000 aufweisen und

b2) 0 bis 90 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Polyole (b), difunktionell sind und ein

Molekulargewicht von 62 bis 500 g/mol aufweisen,

c) Verbindungen der Formel I und/oder alkoholische Hydroxylgruppen tragende Kondensate, die

Strukturelemente enthalten, die von Verbindungen der Formel (I) abgeleitet sind (Kondensate I),

d) gegebenenfalls weiteren von den Monomeren (b) und (c) verschiedenen mehrwertigen Verbindungen mit reaktiven Gruppen, bei denen es sich um alkoholische Hydroxylgruppen oder primäre

oder sekundäre Aminogruppen handelt und

e) von den Monomeren (a), (b), (c) und (d) verschiedenen Monomeren mit wenigstens einer

Isocyanatgruppe oder wenigstens einer gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppe, die darüber hinaus wenigstens eine hydrophile Gruppe oder eine potentiell hydrophile Gruppe tragen,

wodurch die Wasserdispergierbarkeit der Polyurethane bewirkt wird,

II. Dispergierung des in Schritt I erhaltenen Polyurethans bzw. des Isocyanatgruppen-tragenden Polyurethanpräpolymers in Wasser.

5. Verfahren zur Herstellung von Polyurethandispersionen nach den Ansprüchen 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensate (I) ein carbonylgruppenhaltiges Polyesterpolyol mit einem Molekulargewicht von 300 bis 5000 einsetzt, das durch Polykondensation von

x) Verbindungen der Formel I, bei denen die Summe der an aliphatische C-Atome gebundene Hydroxylgruppen, die die Substituenten R^5 und R^6 gemeinsam tragen, 2 beträgt (Verbindungen Ia) und

y) gegebenenfalls von den Verbindungen (Ia) verschiedene Diolen, die ein Molekulargewicht von 62 bis

500 g/mol aufweisen (Dirole y)

z) mit Dicarbonsäuren

erhältlich ist, wobei das Molverhältnis gebildet aus der Summe der Verbindungen (Ia) und den Diolen (y) zu den Dicarbonsäuren 2 : 1 bis 1,05 : 1 beträgt.

6. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich zum Polyurethan (A) ein Vernetzungsmittel (B) mit mindestens einer Aldehydgruppe oder mindestens 2 funktionellen Substituenten, ausgewählt aus einer Gruppe bestehend aus primäre Aminogruppe, sekundäre Aminogruppe, Hydrazingruppe, Hydrazidgruppe, Isocyanatgruppe, blockierte Isocyanatgruppe und Aminoxygruppe. 5

7. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 6, wobei die Mengen an Komponente (A) und (B) so gewählt werden, daß das molare Verhältnis der Carbonylgruppen der von den Verbindungen der Formel (I) abgeleiteten Strukturelemente zu den funktionellen Substituenten des Vernetzungsmittels (B) 0,5 : 1 bis 5 : 1 beträgt. 10

8. Wässrige Dispersionen nach den Ansprüchen 1—7 enthaltend

(I) 15—39 Gew.-% eines Bindemittels, bestehend im wesentlichen aus dem Polyurethan (A) und dem Vernetzungsmittel (B)

(II) 7 bis 15 Gew.-% eines Pigments

(III) 2 bis 5 Gew.-% eines als Lösungsmittel geeigneten Alkohols 15

(IV) 4,5 bis 10 Gew.-% übliche Zusätze

(V) 45 bis 70 Gew.-% Wasser.

9. Wässrige Dispersionen nach Anspruch 8, enthaltend als Vernetzungsmittel (B) Polyhydrazide.

10. Verfahren zur Beschichtung von Holz, Glas, Kunststoff, Leder, Papier oder Metall, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wässrige Dispersion nach den Ansprüchen 6 bis 9 auf eines der genannten Substrate aufbringt und trocknet. 20

11. Verfahren zum Bedrucken von Papier oder Metall- oder Kunststoffolien, dadurch gekennzeichnet, daß man sie mit einer Dispersion gemäß Anspruch 8 oder 9 bedruckt.

12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Kunststoffolie mit einer Oberflächenspannung von ... handelt. 25

13. Gegenstände, erhältlich nach den Verfahren nach den Ansprüchen 10 bis 12.

- Leerseite -

1